

**Gezielte Steuerung  
der Absorption von  
Perylenfarbstoffen durch  
Kernsubstitution**

**Patrick Blanke**

**2002**



**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

**Gezielte Steuerung  
der Absorption von  
Perylenfarbstoffen durch  
Kernsubstitution**

**Patrick Blanke**

**aus**

**Kaiserslautern**

**2002**

# Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. H. Langhals betreut.

# Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 6. August 2002



---

Patrick Blanke

Dissertation eingereicht am: 6. August 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Knochel

Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 2002

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1999 bis Juli 2002 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Betreuung und Förderung von Prof. Dr. Heinz Langhals. Vielen Dank für die wissenschaftliche Betreuung, die Anregungen und das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit!

Vielen Dank auch an alle Mitarbeiter des Departments Chemie, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, besonders an Gertraud Käser und Helmut Schulz (Mikroanalytisches Labor), Dr. David Stephenson (Kernresonanz-Spektroskopie) sowie Helmut Huber (Infrarotspektroskopie und Einwaagen für UV/Vis-Spektren).

Vielen Dank an Herrn Frank Birke von Jobin-Yvon für die Fluoreszenzmessungen auf einem für den NIR-Bereich optimierten Fluorolog-3-Spektrometer.

Meinen studentischen Mitarbeitern danke ich für wertvolle Beiträge im Rahmen ihrer Forschungspraktika, insbesondere Jan Klitschke, der zusätzlich als studentische Hilfskraft eine hervorragende Hilfe war.

Allen Arbeitskollegen, besonders Ursula Bitterer, Ingo Rogner, Christian Wagner, Fritz Wetzels, Robert Reiser und Martin Selmayr danke ich für Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit, hilfreiche Anregungen, fachliche Diskussionen und nicht zuletzt auch das gute Arbeitsklima.

Meinen Eltern Hannelore und Hans-Jürgen Blanke danke ich von ganzem Herzen einfach für alles. Ganz besonders danke ich Angela Schulze-Berl für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.



# Farben

sind für uns Menschen etwas völlig Selbstverständliches. Ohne zu zögern nennen wir Bäume grün, das Meer blau und eine Rose rot. Das war aber nicht immer so. Die Griechen in der Zeit Homers hatten keinen Namen für Blau. Gelb- und helle Grüntöne wurden in einem Wort zusammengefasst: „chloros“. Die Sprache der Pomo (Californiens Ureinwohner) hat lediglich Wörter für drei Farben: Schwarz, Weiß und Rot. Studien über etwa 100 Sprachen unserer Erde zeigen, dass die Wahrnehmung von Farbe ein evolutionärer Prozess ist und ihre Entwicklung auch in weit voneinander entfernten Kulturen ähnlich verläuft. Es wurde entdeckt, dass es in allen Sprachen Wörter für Schwarz und Weiß gibt. Wenn eine Sprache ein drittes Wort für Farben hat, was aber nicht für jede Sprache zutrifft, dann bezeichnet dieses Wort immer einen Rotton. Gibt es ein viertes Wort, dann bedeutet es entweder Gelb oder Grün. Mit dem fünften Wort hat die Sprache Wörter für Gelb und Grün. Nur wenn die Sprache sechs Wörter für Farben hat, dann gibt es eines für Blau. Bei sieben Ausdrücken bedeutet immer einer Braun. Gibt es in der Sprache acht oder mehr Farb-Wörter, dann gibt es Namen für Pink, Purpur, Orange und Grau, aber ohne eine bestimmte Reihenfolge.<sup>1</sup>

Unser subjektives Farbempfinden hat dazu geführt, dass wir heute dutzende Farbskalen unterscheiden und hunderte Namen für Farben und deren Tönungen verwenden, ganz abgesehen von den wissenschaftlichen Möglichkeiten einer exakten Beschreibung.





# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Perylenfarbstoffe als „Elektron im Kasten“	1
1.2	Perylenfarbstoffe mit veränderten Absorptionseigenschaften	2
1.2.1	Anwendungen für NIR-Farbstoffe	2
1.2.2	Anwendungen für NIR-Fluoreszenzfarbstoffe	3
<b>2</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>7</b>
3.1	Möglichkeiten der Darstellung von NIR-Farbstoffen ausgehend von Perylenfarbstoffen	7
3.1.1	Perylenamidinimide und Perylenbisamidine	7
3.1.2	Erweiterung des Chromophors durch Vergrößerung des aromatischen $\pi$ -Systems	8
3.1.3	Bathochrome Verschiebung der Absorption durch Donorgruppen	9
3.1.3.1	Einzelne Donorgruppen am Perylenkern	9
3.1.3.2	Ringsysteme und $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen	9
3.2	Nomenklatur	11
3.3	Synthesen der Ausgangsverbindungen	12
3.3.1	Perylenbisimide	12
3.3.2	sek-Alkylamine	13
3.3.3	2,5-Di-tert-butylanilin	14
3.3.4	Perylenlactamimide	14
3.3.5	1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure- 3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>6</b> )	15
3.3.5.1	Einfache Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> )	15
3.3.5.2	Reduktion von 1-Nitroperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>5</b> )	17
3.3.6	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid- 9,10-(1-hexylheptylimid) ( <b>7</b> )	18
3.3.7	Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide	19
3.3.7.1	Aromatisch substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide	19
3.3.7.2	Aliphatisch substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide	20

<b>3.4 Erweiterung des Chromophors durch die Clar-Reaktion</b>	<b>22</b>
3.4.1 Clar-Reaktionen diverser Dienophile mit Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> )	23
3.4.1.1 Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion	23
3.4.1.1.1 Spektroskopische Eigenschaften von 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid ( <b>11</b> )	24
3.4.1.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>12</b> )	25
3.4.1.2 Reaktionen von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> ) mit Maleinsäureanhydrid	25
3.4.1.2.1 Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>13</b> )	25
3.4.1.2.2 Decarboxylierung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>13</b> )	27
3.4.1.2.3 Versuche zur Darstellung von Coronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)	28
3.4.1.3 Reaktion mit <i>N</i> -Phenylmaleinimid	28
3.4.1.4 Reaktion mit Dehydrobenzol	30
3.4.2 Clar-Reaktionen mit weiteren Perylenderivaten	32
3.4.2.1 4-PTAD-Diels-Alder-Addukte mit erhöhter Löslichkeit	32
3.4.2.1.1 Spektroskopische Eigenschaften von 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-nonyldecylimid)-11,12-phenylimid ( <b>17</b> )	33
3.4.2.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-nonyldecylimid) ( <b>18</b> )	35
3.4.2.2 Clar-Reaktionen mit Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imiden	36
3.4.2.2.1 Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) ( <b>10</b> ) mit Maleinsäureanhydrid	37
3.4.2.2.2 Versuch der Darstellung von Coronen-1,2-dicarbonsäure-1,2-(1-hexylheptylimid)	40
3.4.2.2.3 Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion	40
3.4.2.2.4 Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) ( <b>10</b> ) mit Dehydrobenzol	44
3.4.2.3 Clar-Reaktionen mit Perylenlactamimiden	45

<b>3.5</b>	<b>Bichromophore Perylenfarbstoffe</b>	<b>47</b>
3.5.1	Darstellung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] ( <b>24</b> )	47
3.5.2	Clar-Reaktion von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] ( <b>24</b> ) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion	48
<b>3.6</b>	<b>Ein neuer Weg zu Quaterrylenbisimiden</b>	<b>51</b>
3.6.1	Versuch der direkten Kupplung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>10</b> ) zu Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>27</b> )	53
3.6.2	Cyclisierung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] ( <b>24</b> ) zu Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>27</b> )	54
<b>3.7</b>	<b>Gezielte Abbaureaktionen</b>	<b>56</b>
3.7.1	Darstellung von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>28</b> )	56
3.7.1.1	Fluoreszenzeigenschaften von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>28</b> ) unter Zusatz starker Säuren	59
3.7.1.1.1	Die Hammett-Aciditätsfunktion $H_0$	60
3.7.1.1.2	Bestimmung der Acidität von Trifluoressigsäure in Chloroform	61
3.7.1.1.3	Bestimmung des $pK_{BH^+}$ -Werts von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>28</b> )	62
3.7.1.1.4	Bestimmung der Acidität von Pentafluorpropionsäure in Chloroform	65
3.7.1.1.5	Bestimmung des $pK_{BH^+}$ -Werts von aggregiertem 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>28</b> )	67
3.7.2	Darstellung von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-1,2-phenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>29</b> )	69
<b>3.8</b>	<b>Bathochrome Verschiebung durch Donorgruppen</b>	<b>71</b>
3.8.1	Perylenbisimide mit zwei Aminogruppen	72
3.8.1.1	Zweifache Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> )	72
3.8.1.2	Diaminosubstituiertes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> )	74
3.8.1.3	Versuch der Methylierung der Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimide) ( <b>32</b> bzw. <b>33</b> )	77
3.8.2	Donorsubstituierte Benzo[ghi]perylenebisimide	77

3.8.2.1	11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) ( <b>34</b> )	77
3.8.2.2	11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) ( <b>35</b> )	80
3.8.2.3	Methylierung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) ( <b>35</b> )	82
<b>3.9</b>	<b>Monofunktionalisierte NIR-aktive Perylenfarbstoffe</b>	<b>86</b>
3.9.1	Acylierung von Aminoperylenbisimiden	86
3.9.1.1	Acetylierung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>6</b> ) mit Acetylchlorid	87
3.9.1.2	Acetylierung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>6</b> ) mit Acetanhydrid	89
3.9.1.3	Darstellung von 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>39</b> )	89
3.9.1.4	Darstellung von 1-(Bernsteinsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>40</b> )	90
3.9.2	Clar-Reaktion von 4-Phenyl-1,2,4-tiazolin-3,5-dion an 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>38</b> )	92
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>95</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeine Hinweise</b>	<b>95</b>
5.1.1	Analytik	95
5.1.2	Chemikalien	95
5.1.3	Reinigungsmethoden	96
5.1.3.1	Dünnschichtchromatographie	96
5.1.3.2	Säulenchromatographie	96
5.1.3.3	Chromatotron	96
<b>5.2</b>	<b>Darstellung der Vorstufen</b>	<b>98</b>
5.2.1	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimide	98
5.2.1.1	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> )	98
5.2.1.2	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenylimid) ( <b>3</b> )	99
5.2.2	<i>N,N'</i> -Di(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3-aminoperylen-4,9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-imid ( <b>4</b> )	100
5.2.3	Darstellung von 1-Nitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>5</b> ) und 1-Aminoperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>6</b> )	101

5.2.3.1	Herstellung der Distickstofftetroxid-Lösung	101
5.2.3.2	1-Nitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>5</b> )	101
5.2.3.3	1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>6</b> )	102
5.2.4	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) ( <b>7</b> )	103
5.2.5	Perylen-3,4-dicarbonsäurederivate	104
5.2.5.1	Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenylimid) ( <b>8</b> )	104
5.2.5.2	Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid ( <b>9</b> )	105
5.2.5.3	Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) ( <b>10</b> )	106
5.2.5.3.1	Darstellung durch Kondensation mit 7-Aminotridecan	106
5.2.5.3.2	Darstellung durch Decarboxylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) ( <b>7</b> )	106
5.2.5.3.3	Spektroskopische Daten von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) ( <b>10</b> )	106
5.2.6	Darstellung von Benzo[ghi]perylenderivaten	107
5.2.6.1	Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-anhydrid ( <b>13</b> )	107
5.2.6.2	Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>14</b> )	109
5.2.7	Versuch der Darstellung von Coronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)	110
<b>5.3</b>	<b>Clar-Reaktionen</b>	<b>111</b>
5.3.1	Variation des Dienophils	111
5.3.1.1	Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion	111
5.3.1.2	Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> ) mit <i>N</i> -Phenylmaleinimid	113
5.3.1.3	Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> ) mit Dehydrobenzol	114
5.3.2	Variation der Dienkomponente für die Clar-Reaktion	116
5.3.2.1	Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) mit 4-PTAD	116
5.3.2.2	Clar-Reaktionen mit Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imiden	118
5.3.2.2.1	Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) ( <b>19</b> )	118
5.3.2.2.2	Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) ( <b>20</b> )	120

5.3.2.2.3	Versuch der Darstellung von Coronen-1,2-dicarbonsäure-1,2-(1-hexylheptylimid)	121
5.3.2.2.4	Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion	121
5.3.2.2.5	Darstellung von Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7-dicarbonsäure-6,7-(1-hexylheptylimid) ( <b>23</b> )	124
<b>5.4</b>	<b>Bichromophore Perylenfarbstoffe</b>	<b>125</b>
5.4.1	Darstellung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] ( <b>24</b> )	125
5.4.2	Darstellung von 8- bzw. 9-[Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-yl]-11,12-diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid ( <b>25</b> bzw. <b>26</b> )	126
<b>5.5</b>	<b>Darstellung von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (<b>27</b>)</b>	<b>128</b>
<b>5.6</b>	<b>Abbau der Heterocyclen</b>	<b>129</b>
5.6.1	Darstellung von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>28</b> )	129
5.6.2	Darstellung von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)-1,2-phenylimid ( <b>29</b> )	130
<b>5.7</b>	<b>Bathochrome Verschiebung durch Donorgruppen</b>	<b>132</b>
5.7.1	Diaminoperylenbisimide	132
5.7.1.1	Erschöpfende Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>2</b> )	132
5.7.1.2	Reduktion von Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	133
5.7.1.3	Methylierung von Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	134
5.7.2	Donoren am Benzoperylenkern	135
5.7.2.1	11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>34</b> )	135
5.7.2.2	Versuch der Nitrierung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>13</b> )	136
5.7.2.3	Nitrierung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid ( <b>11</b> )	136
5.7.2.4	11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>35</b> )	137
5.7.2.5	Methylierung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>35</b> )	138

---

<b>5.8</b>	<b>Monofunktionalisierung über Amidbildung</b>	<b>141</b>
5.8.1	Darstellung von 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>38</b> )	141
5.8.1.1	Acetylierung mit Acetylchlorid	141
5.8.1.2	Acetylierung mit Acetanhydrid	141
5.8.1.3	Spektroskopische Daten von 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>38</b> )	141
5.8.2	Darstellung von 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>39</b> )	142
5.8.3	Darstellung von 1-(Bernsteinsäuremethylesteramidyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) ( <b>40</b> )	144
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>147</b>
6.1	Verbindungen	147
6.2	Literaturverzeichnis	155





# 1 Einführung

Die Farbstoffklasse der Perylenbisimide, auch als „Perylenfarbstoffe“ bekannt, zeichnet sich durch große chemische sowie thermische Beständigkeiten und hohe Photostabilität verbunden mit hohen Absorptionskoeffizienten<sup>2</sup>, Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 100 %<sup>3</sup> und fehlende Toxizität<sup>4</sup> aus.

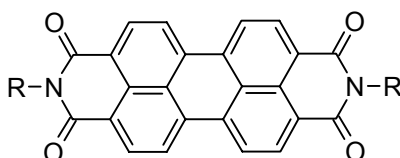


Abb. 1: Perylenbisimide

Die Reste R bestimmen die Löslichkeit der Perylenfarbstoffe. Sind es kurze Alkylgruppen, so resultiert völlige Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln. Mit langkettigen sekundären Alkylketten („Schwalbenschwanzresten“)<sup>5,6</sup> oder *tert*-butyl-substituierten aromatischen Resten<sup>7,8</sup> lassen sich in organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliche Fluoreszenzfarbstoffe darstellen.

Durch diese Eigenschaften erschließen sich viele Anwendungsmöglichkeiten wie zum Beispiel in Autolacken und Druckfarben<sup>9,10</sup>, Tonern<sup>11</sup>, Flüssigkristallanzeigen<sup>12</sup>, Farbstofflasern<sup>13,14</sup>, Fluoreszenzsolarkollektoren<sup>15,16</sup>, optischen Schaltern<sup>17</sup>, sowie als Fluoreszenzmarker<sup>18,19,20</sup> in analytischen Nachweisverfahren.

## 1.1 Perylenfarbstoffe als „Elektron im Kasten“<sup>21</sup>

Perylenfarbstoffe stellen ein gutes Beispiel für das „Elektron im Kasten“ dar, denn sie weisen sowohl im HOMO als auch im LUMO an den Stickstoffatomen Orbitalknoten auf.

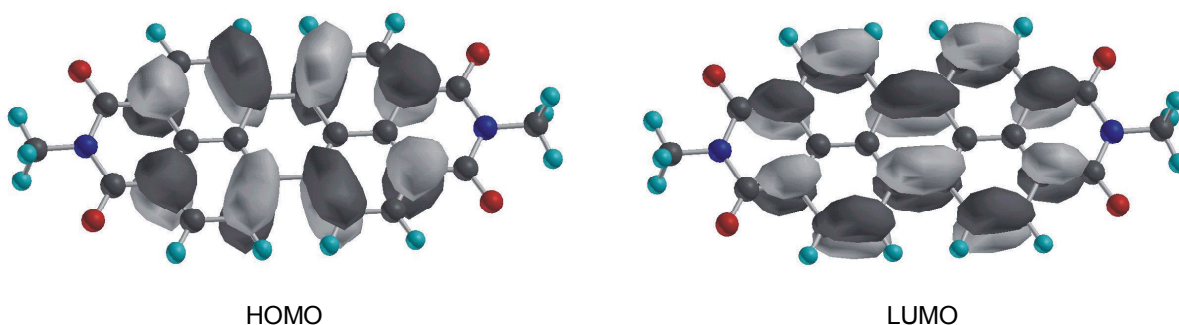


Abb. 2: HOMO und LUMO von Perylenbisimiden<sup>22,23,24</sup>

Dadurch lässt sich mit verschiedenen Substituenten an den Stickstoffatomen die Absorption nur wenig ändern. Man erhält also Bausteine, die z.B. zu multichromophoren Farbstoffen<sup>25,26,27,28</sup> zusammengesetzt, oder in bioanalytischen Nachweisverfahren<sup>29,30</sup> mit Antikörpern gekoppelt werden können. Durch die Wahl geeigneter Substituenten kann die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln variiert werden.<sup>5,6,7,8</sup>

So angenehm dieser Umstand für die Anwendung und Derivatisierung der Perylenfarbstoffe ist, so ist es andererseits durch Variation der Substituenten nicht möglich, die Absorptionseigenschaften z.B. an die Erfordernisse von Analysenverfahren anzupassen.

## **1.2 Perylenfarbstoffe mit veränderten Absorptionseigenschaften**

Ist es nun möglich, Perylenfarbstoffe mit veränderten Absorptionseigenschaften unter Beibehaltung der genannten hervorragenden Eigenschaften darzustellen? Besonders interessant wäre die Darstellung von Farbstoffen, die im nahen Infrarot (NIR) absorbieren und/oder fluoreszieren. Für derartige Verbindungen sind, wie im Folgenden ausgeführt, einige neue bzw. verbesserte Anwendungen möglich.

### **1.2.1 Anwendungen für NIR-Farbstoffe**

Mit NIR-Farbstoffen sind viele neue oder verbesserte Anwendungen möglich<sup>31</sup>: Bei optischen Datenspeichern muss die Wellenlänge der Absorption der Speichermedien auf die Emission der heute kommerziell erhältlichen Halbleiterlaserdioden (GaAlAs, Emission bei 780 nm, bzw. InP) abgestimmt werden. Bei bistabilen Flüssigkristall-Displays, die durch Laserstrahlung oder Hitzeeinwirkung durch NIR-Strahlung beschrieben werden können, bleibt deren Anzeige auch ohne Stromversorgung bestehen. In der Elektrophotographie (z.B. Laserdrucker und Kopierer) können in Verbindung mit NIR-empfindlichen Photoleitern handelsübliche Laserdioden auf GaAlAs-Basis verwendet werden. Es können Laserfilter mit sehr exakten spektralen Eigenschaften hergestellt werden. Für die Infrarotfotografie sind Sensibilisatoren in den Filmmaterialien für den NIR-Bereich nötig. Eine neuartige Therapie von Krebs ist durch den Einsatz von Singulett-Sauerstoff erzeugenden NIR-Farbstoffen zur Zerstörung von Krebszellen durch Photolyse möglich. Hierbei wird die Fähigkeit des NIR-Lichts ausgenutzt Gewebe leichter zu durchdringen als sichtbares Licht.

### **1.2.2 Anwendungen für NIR-Fluoreszenzfarbstoffe**

Bei Verwendung von NIR-Fluoreszenzfarbstoffen in Immunoassays kann Hintergrundrauschen weitgehend minimiert werden.<sup>32,33</sup> Dieser Effekt verbessert auch die Empfindlichkeit bei Nachweisverfahren, die auf Einfärben bestimmter Zellen und deren Detektion beruhen.<sup>34</sup> Interessante Kombinationen mit Halbleiterelementen wie z.B. Laserdioden, die typischerweise im NIR-Bereich emittieren, werden durch die Verwendung von NIR-Fluoreszenzfarbstoffen möglich.<sup>35</sup> Einige weitere hochmoderne Anwendungen wie die optische Mammographie zur Lokalisierung von Brusttumoren mit NIR-Licht<sup>36</sup>, welches menschliches Gewebe durchdringen kann, die Analyse von Metall-Ionen in Wasser über komplexbildende NIR-Fluoreszenzfarbstoffe<sup>35</sup> oder die Detektion von laserinduzierter NIR-Fluoreszenz in der Kapillar-Elektrophorese<sup>37</sup> seien hier nur angemerkt.

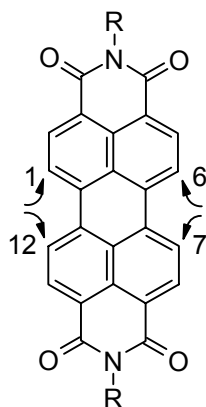


## 2 Problemstellung

Das Farbspektrum der Perylenfarbstoffe soll durch Erweiterung des  $\pi$ -Systems und/oder die Substitution am Kern mit Donorgruppen erweitert werden.

Da mit Ausbau des  $\pi$ -Systems auch die Neigung zur Aggregation steigt, wird eine zunehmende Schwerlöslichkeit derartig erweiterter Farbstoffe erwartet. Eine Substitution der Farbstoffe mit längeren Alkylketten sollte eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eine Verringerung der Aggregationstendenz gewährleisten. Dieses Konzept soll verifiziert werden.

Quantenchemische Berechnungen ergeben, dass sich Donorgruppen an den Positionen 1, 6, 7 und 12 am stärksten auf die Absorptionseigenschaften der Perylenfarbstoffe auswirken.<sup>38</sup> Die Gültigkeit dieses Postulats konnte auch schon experimentell nachgewiesen werden.<sup>39,40,41,42</sup>



**Abb. 3: Besonders gute Positionen für Donoren bei Perylenfarbstoffen**

Es sollen Methoden gefunden bzw. verbessert werden, um selektiv und gezielt an diesen Positionen Substituenten einzuführen.

Die Möglichkeit, „Super-Donorgruppen“ durch den  $\alpha$ -Effekt zu entwickeln, sollte an den Positionen 1,12 und 6,7 (vgl. Abb. 3) der Perylenfarbstoffe untersucht werden.



## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Möglichkeiten der Darstellung von NIR-Farbstoffen ausgehend von Perylenfarbstoffen

M. Adachi et al.<sup>43,44</sup> führten Berechnungen durch, um Vorhersagen über eine bathochrome Verschiebung der Absorption von Derivaten der Perylenfarbstoffe mit vergrößerten Chromophoren treffen zu können. Diese theoretischen Ergebnisse konnten auch prinzipiell experimentell bestätigt werden (s.u.).

#### 3.1.1 Perylenamidinimide und Perylenbisamidine

Die Erweiterung des Perylenbisimidsystems zu Perylenamidinimiden und Perylenbisamidinen<sup>43,45,46</sup> ergibt eine bathochrome Verschiebung der Spektren von 45 nm bis 80 nm auf 571 nm bei den Perylenamidinimiden und 605 nm bei den Perylenbisamidinen. Die Reste R1 und R2 sind dabei Teil eines cyclischen Systems. Sechsringe ermöglichen größere Verschiebungen als Fünfringe, vor allem in Verbindung mit weiteren aromatischen Ringen.<sup>45</sup> Allerdings ist auch damit der gewünschte NIR-Bereich nicht zu erreichen.

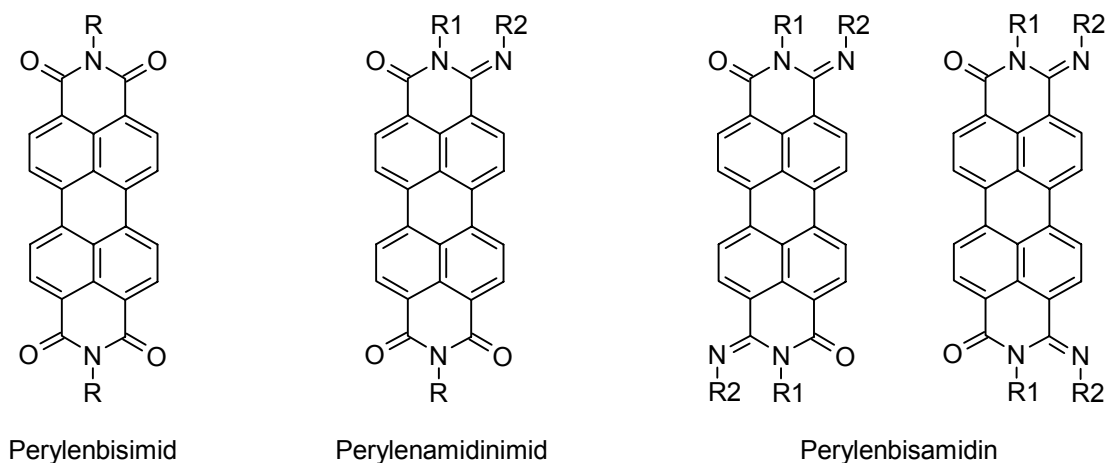
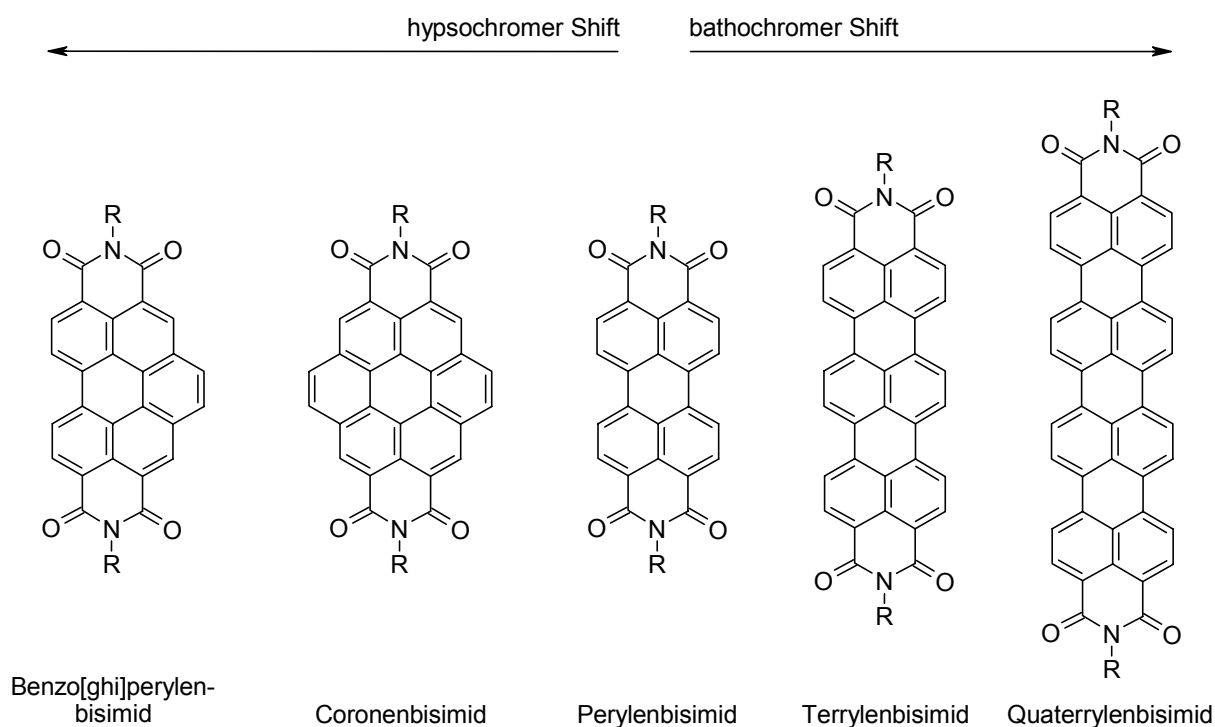


Abb. 4: Beispiele für Perylenamidinimide und Perylenbisamidine

### 3.1.2 Erweiterung des Chromophors durch Vergrößerung des aromatischen $\pi$ -Systems

Eine Vergrößerung des aromatischen  $\pi$ -Systems kann eine bathochrome, aber auch eine hypsochrome Verschiebung der Absorption bewirken<sup>44</sup>. Eine Verlängerung entlang der Molekülachse, also der Übergang von Perylen- zu Terrylen- und Quaterrylen-Systemen erzeugt einen deutlichen bathochromen Shift von bis zu 240 nm; Quaterrylenbisimide absorbieren bei etwa 764 nm, also schon im nahen Infrarot. Eine Vergrößerung quer zur Molekülachse führt hingegen zu einer hypsochromen Verschiebung.



**Abb. 5: Vergrößerung des aromatischen  $\pi$ -Systems**

Durch die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems entlang der Molekülachse kann zwar die Absorption und Fluoreszenz bathochrom verschoben werden, aber es sind durch den ausgedehnten aromatischen Chromophor bedingte verstärkte Aggregationseffekte nur sehr schwer vermeidbar, was die Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen stark einschränkt.



### 3.1.3 Bathochrome Verschiebung der Absorption durch Donorgruppen

#### 3.1.3.1 Einzelne Donorgruppen am Perylenkern

Eine in der Farbstoffchemie viel verwendete Methode um eine bathochrome Verschiebung der Absorption zu erreichen ist der Einsatz von zusätzlichen bzw. stärkeren Donorgruppen. Dadurch sollte es möglich sein, Chromophore klein zu halten und damit z.B. die Tendenz zur Aggregation zu verringern. Gute Donorgruppen sind Amino- und Dimethylaminogruppen. Besonders effektiv wirken Donoren an den Positionen 1, 6, 7 und 12, also in den „Bay-Regionen“ des Perylenkerns; an den anderen Positionen ist die Wirkung erheblich schwächer. Diese Substituenteneinflüsse sind experimentell mit Phenoxy-<sup>39</sup> und Aminoderivaten<sup>42,47,48</sup> belegt worden.

#### 3.1.3.2 Ringsysteme und $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen

Sind diese Donoren in Fünfringsysteme integriert (z.B. ankondensierter Pyrrolring), dann ist deren Wirkung stark abgeschwächt, sie kann sich sogar umkehren.<sup>42</sup> Jeweils zwei Donorgruppen in einem ankondensierten Sechsring hingegen zeigen nach Berechnungen<sup>38</sup> eine deutlich verstärkte Donorwirkung. Diese Verstärkung lässt sich durch den  $\alpha$ -Effekt erklären.

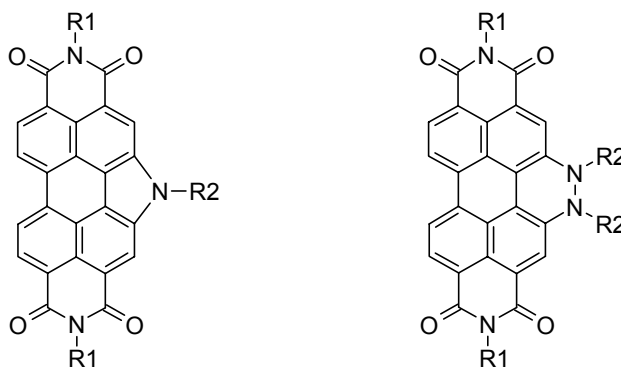
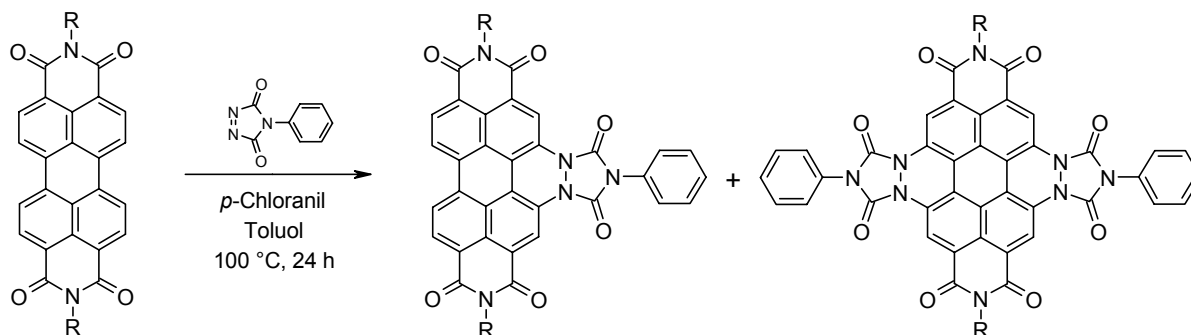


Abb. 6: Beispiele für Donoren in Fünfring- bzw. Sechsringsystemen

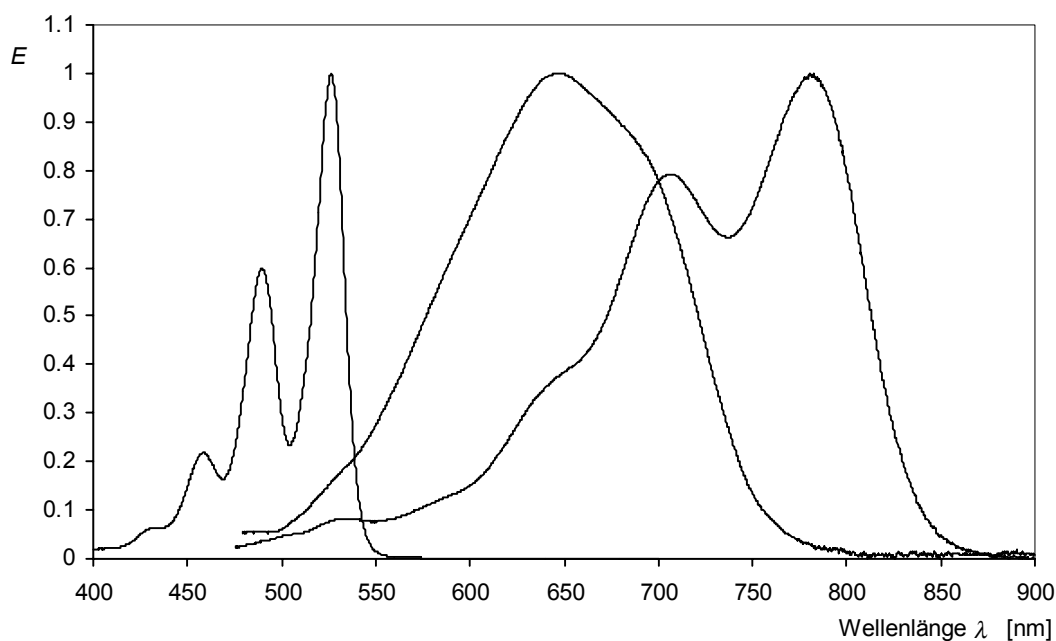
Die Darstellung solcher  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen kann über Kernsubstitution durch Halogenierung, gefolgt von einem Ringschluss durch Reaktion mit Nucleophilen erreicht werden<sup>49</sup>. Eine Halogenierung ergibt nur schwer trennbare Produktgemische, insbesondere weil eine vollständige Halogenierung sehr problematisch ist. Außerdem ist kaum eine selektive Dihalogenierung an einer Seite des Perylenkerns durchzuführen. Eine elegante Methode zur regioselektiven und vollständigen Einführung von einer oder auch zwei

$\alpha$ -Effekt-Donorgruppen ist die benzogene Diels-Alder-Reaktion (Clar-Reaktion) mit Stickstoff-Dienophilen. Da die Perylenfarbstoffe durch ihre vier Carbonylgruppen elektronenarme Vertreter der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind, erfolgt eine Clar-Reaktion nur mit hochreaktiven Dienophilen wie z.B. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD) in großem Überschuss (vgl. Abschnitte 3.4.1.1 bzw. 3.4.2.1, Seite 23 bzw. 32).



**Abb. 7: Produkte der Clar-Reaktion von 4-PTAD an Perylenbisimide**

Die dabei entstehenden Produkte weisen beachtlich bathochrom verschobene Absorptionen auf, trotz der elektronenziehenden und damit abschwächenden Wirkung der direkt benachbarten Carbonylgruppen:



**Abb. 8: UV/Vis-Spektren (jeweils die längstwelligen Banden) von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid), 4-PTAD-Mono-Diels-Alder-Addukt und 4-PTAD-Bis-Diels-Alder-Addukt (von links nach rechts)**

## 3.2 Nomenklatur

Die Nomenklatur solch großer Moleküle wie die Perylenfarbstoffe ist problematisch, da sie für stark verschachtelte Heterocyclen nicht vorgesehen ist. Es werden deshalb hier zum Teil Abkürzungen verwendet. Nach IUPAC lassen sich für derartige Moleküle – wenn überhaupt eindeutig – nur extrem mühsam Namen finden: die einfachen Perylenfarbstoffe werden dort nach dem größten im Molekül vorhandenen Stammheterocyclus, also als Isochinoline benannt. Das ist zwar systematisch schlüssig, wird aber sogar bei CAS nicht immer richtig und logisch angewandt. In der Primärliteratur hingegen werden die Perylenfarbstoffe durchgängig als Perylenderivate betrachtet und als Perylenbisimide benannt. Diese Nomenklatur wird deshalb auch hier verwendet. Im Anhang findet sich eine Liste der Verbindungen wieder, in der auch – so vorhanden – die CAS-Namen angeführt sind.

Zum besseren Verständnis und um Mißverständnissen vorzubeugen, sind im Text die vollständigen Namen aufgeführt.

### 3.3 Synthesen der Ausgangsverbindungen

#### 3.3.1 Perylenbisimide<sup>5,6,7,8,50</sup>

Perylenfarbstoffe mit hervorragenden Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln erhält man über das Einkondensieren von langkettigen *sek*-Alkylaminen oder 2,5-Di-*tert*-butylanilin in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**).

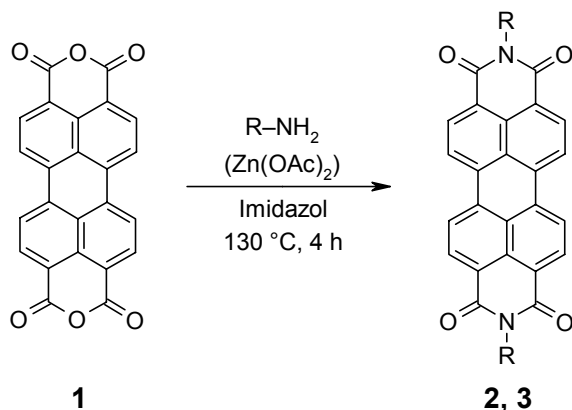


Abb. 9: Darstellung von Perylenbisimiden

Dazu wird das Bisanhydrid mit dem entsprechenden Amin im Überschuss in geschmolzenem Imidazol umgesetzt. Bei Verwendung aromatischer Amine ist ein Zusatz von Zinkacetat-Dihydrat erforderlich.

Die **UV/Vis-Spektren** der am Perylenkern unsubstituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimide setzen sich aus vier Banden bei 430, 460, 490 und 525 nm zusammen. Die verschiedenen Substituenten an den Imid-Stickstoffatomen beeinflussen die Absorption nur sehr wenig, da sich dort in den relevanten Orbitalen Knoten befinden (siehe Abschnitt 1.1, Seite 1).<sup>21</sup>

Die zu den UV/Vis-Absorptionsspektren annähernd achsensymmetrischen quantenkorrigierten **Fluoreszenzspektren** sind durch den Stokes-Shift von etwa 10 nm zu höheren Wellenlängen verschoben und zeigen drei Banden bei 535, 578 und 625 nm. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Intensität der Fluoreszenzbanden ab.

Im **IR-Spektrum** sind die C=O-Valenzschwingungen der Imid-Carbonylgruppen bei 1700 und 1660 cm<sup>-1</sup> die stärksten Banden. Aromatisch substituierte Imide zeigen um bis zu 10 cm<sup>-1</sup> höhere Werte. Die Banden bei 1350 bis 1340 cm<sup>-1</sup> sowie 810 und 750 cm<sup>-1</sup> sind auf die C-H-Deformationsschwingungen der Wasserstoffatome am Perylenkern zurückzuführen. Die C=C-Valenzschwingungen des Perylengerüsts liefern drei Banden bei 1595 (s), 1580 (m) und 1510

$\text{cm}^{-1}$  (w). Die aliphatisch substituierten Perylenbisimide zeigen bei 2955, 2930 und  $2860 \text{ cm}^{-1}$  jeweils starke Banden der C–H-Streckschwingungen der langkettigen *sek*-Alkylreste.

Die Methylgruppen der Perylenfarbstoffe mit langkettigen *sek*-Alkylresten (**2**) bilden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei 0.8 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von etwa 6 bis 7 Hz. Die folgenden Methylengruppen können nicht einzeln aufgelöst werden und ergeben ein breites Multiplett von 1.1 und 1.4 ppm. Die beiden Methylengruppen in  $\beta$ -Stellung zu den Imid-Stickstoffatomen sind diastereotop, wodurch zwei, in diesem Falle breite, bei 1.8 und 2.2 ppm zentrierte Multipletts mit dem Integral 4 H auftreten. Das Proton der direkt an das Imid-Stickstoffatom gebundenen Methingruppe bildet ein breites Multiplett bei etwa 5.2 ppm.

2,5-Di-*tert*-butylphenyl-substituierte Perylenbisimide zeigen naturgemäß andere Signale. Deren Methylgruppen ergeben zwei Singulets bei 1.29 und 1.32 ppm mit Integralen von 18 H. Die Protonen der beiden Phenylringe liefern drei Signale bei 7.02 (d,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.49 (dd,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 2 H) und 7.61 ppm (d,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2 H). Sie liegen bei höherem Feld als die Signale des Perylenkerns, sind also eindeutig zuzuordnen.

Die Protonen am Perylenkern erscheinen als zwei Dubletts im Bereich zwischen 8.5 und 8.7 ppm mit einer Kopplungskonstanten von etwa 7 bis 8 Hz. Bei aliphatisch substituierten Perylenfarbstoffen sind die Signale der direkt zu den Carbonylgruppen benachbarten Protonen stark verbreitert<sup>21</sup>, was oftmals eine Zuordnung erleichtert.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (**3**) spaltet leicht einen *tert*-Butylrest ab, weshalb der Molekülpeak im Massenspektrum sehr klein ist. Der resultierende Peak mit  $m/z = 709$  bildet den Basispeak.

Bei den *sek*-alkylsubstituierten Perylenfarbstoffen (**2**) hingegen erfolgt zunächst die Abspaltung der beiden Alkylreste. Die hierbei auftretenden Massendifferenzen betragen z.B. für 1-hexylheptylsubstituierte Perylenbisimide 182 ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ).

### 3.3.2 *sek*-Alkylamine<sup>5,6,51</sup>

Die benötigten langkettigen *sek*-Alkylamine werden wie folgt synthetisiert:

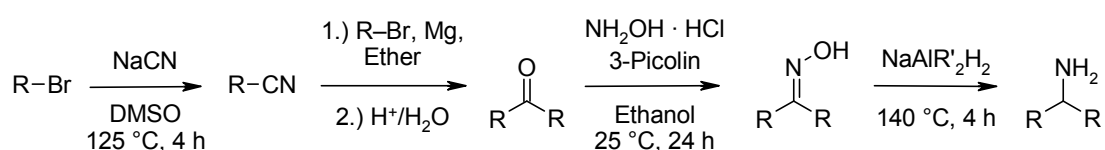


Abb. 10: Darstellung der *sek*-Alkylamine

Nach nucleophiler Substitution des Bromalkans mit Natriumcyanid zum Alkylnitril wird über eine Grignard-Reaktion das Keton dargestellt, was mit Hydroxylamin zum Oxim und letztlich mit einem komplexen Natriumaluminiumhydrid zum gewünschten Amin umgesetzt wird.

### 3.3.3 2,5-Di-*tert*-butylanilin<sup>7,8,51,52,53,54</sup>

Mit aromatischen Resten substituierte Perylenfarbstoffe sind zwar geringfügig schlechter löslich in organischen Lösungsmitteln, sie eignen sich aber wesentlich besser für die Darstellung von Perylenlactamimiden als ihre aliphatisch substituierten Vertreter. Die Synthese von 2,5-Di-*tert*-butylanilin erfolgt nach folgendem Schema:

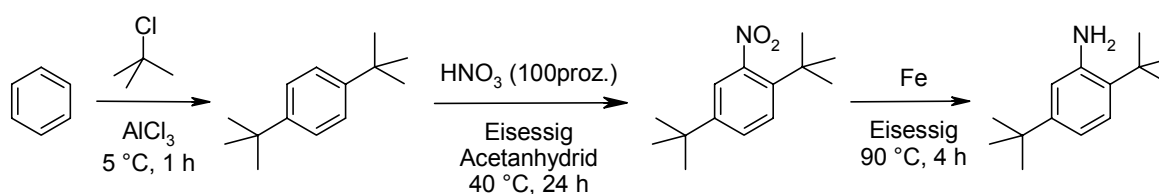


Abb. 11: Darstellung von 2,5-Di-*tert*-butylanilin

Benzol wird mit *tert*-Butylchlorid und Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts zweifach alkyliert. Anschließend wird mit rotrauchender Salpetersäure in Eisessig/Acetanhydrid nitriert und mit Eisen in Eisessig zum gewünschten 2,5-Di-*tert*-butylanilin reduziert.

### 3.3.4 Perylenlactamimide<sup>55,56</sup>

Perylenlactamimide absorbieren längerwellig als die Perylenbisimide. Insofern stellen sie interessante Ausgangsverbindungen für die Herstellung NIR-aktiver Farbstoffe dar. Die Darstellung von aliphatisch substituierten 3-Aminoperylen-4,9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-imiden ist nur in schlechten Ausbeuten möglich, wohingegen aromatisch substituierte Vertreter sehr gut zugänglich sind.

In dieser Arbeit wird das aromatisch substituierte *N,N'*-Di(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3-aminoperylen-4,9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-imid (**4**) verwendet, was durch Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (**3**) mit Kaliumhydroxid in einer DMSO/Methanol-Mischung dargestellt wird:

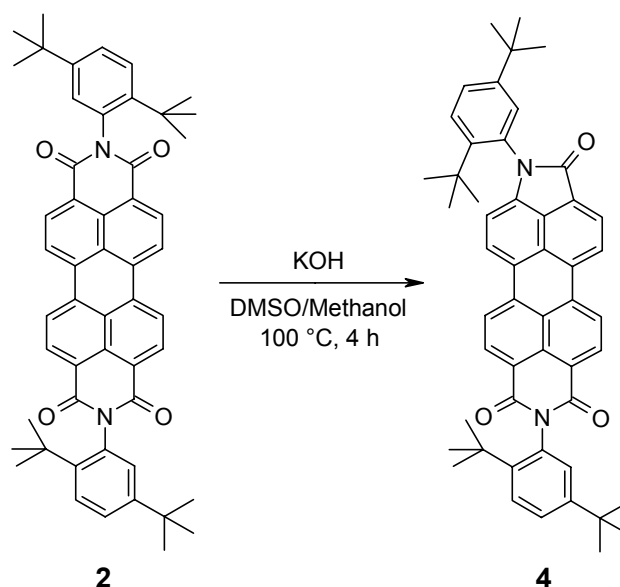


Abb. 12: Darstellung von Perylenlactamimiden

Im **UV/Vis-Spektrum** findet sich eine breite Bande bei 540 nm. Die Substanz erscheint somit violett.

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt ein Maximum bei 620 nm. Auffällig ist der große Stokes-Shift von 91 nm.

Im **IR-Spektrum** sind die für die Carbonylgruppen des Imid- und Lactamrings typischen Banden bei 1720, 1703 und 1666  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar.

Aufgrund des sehr unsymmetrischen Baus der Lactamimide ist das  $^1\text{H}$  **NMR-Spektrum** sehr komplex. Eine Zuordnung ist nur schwer möglich. Die Signale der 2,5-Di-*tert*-butylphenylreste überlagern mit den Signalen des Perylenkerns.

### 3.3.5 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6)<sup>42</sup>

#### 3.3.5.1 Einfache Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2)

Die Nitrierung wird mit Distickstofftetroxid-Lösung in Dichlormethan im Überschuss unter Zusatz von katalytischen Mengen Methansulfonsäure durchgeführt. Die Reaktion kann durch dünnschichtchromatographische Überwachung genau dann abgebrochen werden, wenn das gesamte eingesetzte Edukt verbraucht ist, aber erst sehr wenig Dinitroprodukt entstanden ist. Dadurch erhält man 1-Nitroperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptyl-

imid) (**5**) in nahezu quantitativer Ausbeute. In der Regel kann ohne weitere Reinigung (Säulenchromatographie) zur Aminoverbindung reduziert werden.

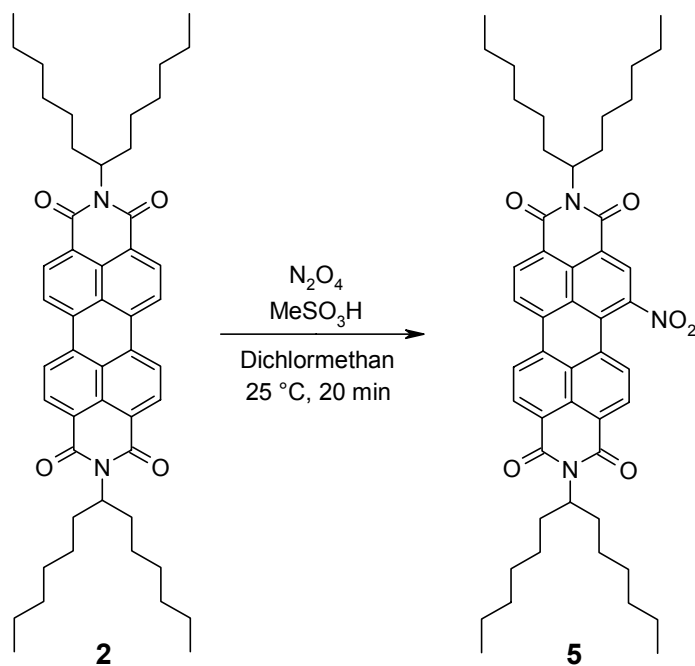


Abb. 13: Einfache Nitrierung von Perylenbisimiden

Im **UV/Vis-Spektrum** finden sich drei Banden mit der typische Struktur der Perylenbisimide bei 456, 490 und 523 nm. Durch den Einfluss der Nitrogruppe sind sie stark verbreitert. Trotz der Einführung der stark elektronenziehenden Nitrogruppe kommt es zu keiner nennenswerten Verschiebung der UV/Vis-Absorption.

Es tritt keine **Fluoreszenz** auf (vgl. hierzu Lit.<sup>42,57</sup>).

Die neu hinzugefügte Nitrogruppe ist im **IR-Spektrum** durch ihre asymmetrische Valenzschwingung bei  $1537\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die zwischen  $1370$  und  $1320\text{ cm}^{-1}$  zu erwartende symmetrische Valenzschwingung wird durch andere Banden in diesem Gebiet überlagert und ist nicht eindeutig zuzuordnen.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sind zwei Dubletts jeweils mit Integral 1 H bei 8.3 und 8.6 ppm auffällig. Die weiteren Signale (zu erwarten sind ein Singulett und vier Dubletts) überlagern sich im Bereich von 8.6 und 8.8 ppm. Die von den *sek*-Alkylketten verursachten Signale ergeben das typische Muster.



### 3.3.5.2 Reduktion von 1-Nitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (5)

1-Nitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**5**) wird mit Eisenpulver und konzentrierter Salzsäure in Ethanol zum Aminoderivat reduziert. Um die Nitroverbindung in Ethanol zu lösen, wird zunächst ohne Salzsäurezusatz auf Siedehitze erwärmt. Nach Säurezugabe erfolgt rasch ein Farbumschlag von Rot nach Blau-Violett.

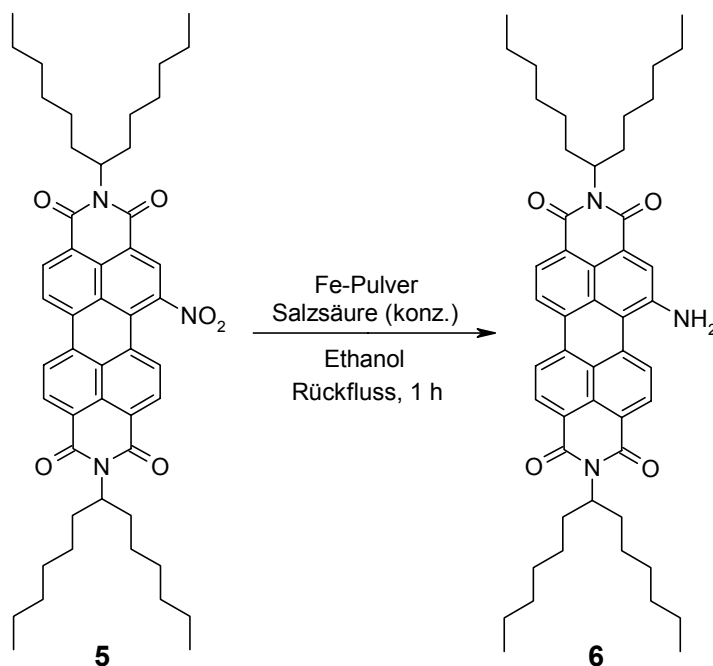


Abb. 14: Darstellung von 1-Aminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**6**)

Durch die Donorwirkung der Aminogruppe verschiebt sich die längstwellige Absorption im **UV/Vis-Spektrum** bathochrom auf 571 nm. Die Bande zeigt nicht das für die Perylenfarbstoffe typische stark strukturierte Spektrum. Es tritt allerdings eine gering strukturierte Bande bei 420 nm auf. Diese Werte beziehen sich auf Messungen in Chloroform, denn 1-Aminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**6**) ist stark solvatochrom. So verschiebt sich die längstwellige Absorption von 556 nm in Cyclohexan bis nach 606 nm in Dimethylformamid.<sup>42</sup>

Auch das **Fluoreszenzspektrum** ist stark lösungsmittelabhängig. Die breite Emissionsbande liegt zwischen 633 nm in Cyclohexan und 764 nm in Dimethylformamid. Auffällig ist der große Stokes-Shift von bis zu 161 nm in Ethanol.<sup>42</sup>

Die Einführung der Aminogruppe zeigt sich deutlich im **IR-Spektrum**. Hier finden sich die symmetrische und asymmetrische N–H-Valenzschwingung bei 3349 und 3245  $\text{cm}^{-1}$ . Die

eindeutige Zuordnung der N–H-Deformationsschwingung fällt wegen der vielen Banden zwischen 1650 und 1560  $\text{cm}^{-1}$  schwer. Durch die Erhöhung der Elektronendichte des Perylen-systems sind die Banden der Carbonylgruppen zu kleineren Wellenzahlen (1693 und 1651  $\text{cm}^{-1}$ ) verschoben.

Die Protonen der Aminogruppe bilden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ein Singulett bei 5.24 ppm.

### 3.3.6 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7)<sup>55</sup>

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7) wird durch einseitige Verseifung mit überschüssigem Kaliumhydroxid in siedendem *tert*-Butylalkohol aus dem entsprechenden Perylenbisimid dargestellt. Bei entsprechender Reaktionsführung ist eine beidseitige Verseifung problemlos vermeidbar.

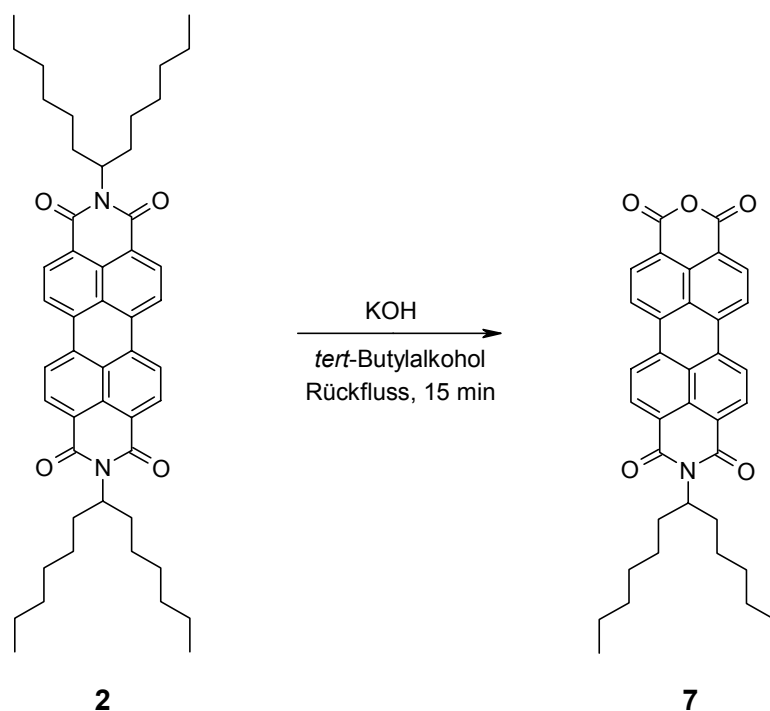


Abb. 15: Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7)

Das **UV/Vis-Spektrum** von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7) hat die Struktur wie das der Bisimide, es ist lediglich um 3 nm hypsochrom verschoben. Damit liegen die Banden bei 456, 486 und 522 nm.

Die **Fluoreszenzmaxima** liegen bei 528 und 570 nm, der Stokes-Shift ist hier also kleiner als bei den Bisimiden.

Zusätzlich zu den beiden Carbonylbanden der Imidgruppen bei  $1700$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$  treten im **IR-Spektrum** zwei charakteristische Anhydridbanden bei  $1770$  und  $1730\text{ cm}^{-1}$  auf.

Im  $^1\text{H}$  **NMR-Spektrum** sind die typischen Signale des *sek*-Alkylrestes zu finden. Durch die Verringerung der Symmetrie treten im Aromatenbereich zusätzliche Signale auf.

### 3.3.7 Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide<sup>57</sup>

#### 3.3.7.1 Aromatisch substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide

Aromatisch substituierte Perylen-3,4-imide lassen sich in einem Schritt durch Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) mit dem entsprechenden Anilinderivat, Imidazol, Zinkacetat-Dihydrat und Wasser im Autoklaven darstellen.

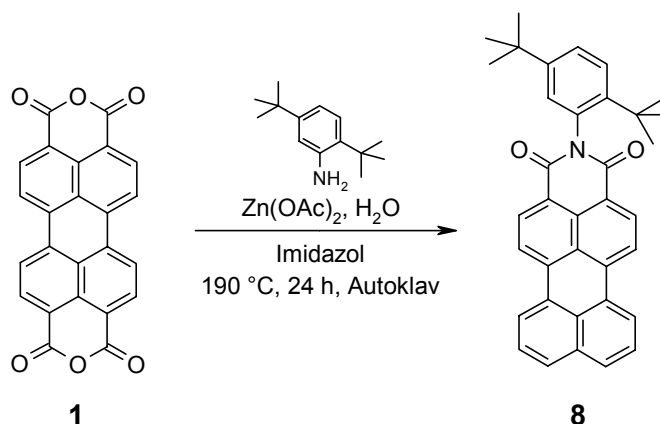


Abb. 16: Darstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-imid (**8**)

Das **UV/Vis-Spektrum** von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-imid (**8**) hat keine Ähnlichkeit mit denjenigen der Perylenbisimide. So tritt hier eine charakteristische Doppelbande bei  $485$  und  $510\text{ nm}$  auf.

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt ein starkes Maximum bei  $540\text{ nm}$  und eine Schulter bei  $570\text{ nm}$ . Perylen-3,4-imide weisen große Stokes-Shifts auf, so beträgt dieser hier  $30\text{ nm}$ , also das Dreifache der Perylenbisimide.

Im **IR-Spektrum** liegen die Carbonylbanden bei  $1700$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$ , sie sind verglichen mit aromatisch substituierten Perylenbisimiden aufgrund der erhöhten Elektronendichte des Perylenkerns durch nur eine Imidgruppe etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben.



In dieser Arbeit wird Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)-imid (**10**) nach beiden Methoden dargestellt und verwendet.

Ein großer Nachteil beider Methoden ist, dass erhebliche Mengen des jeweiligen Amins verloren gehen. Diese Amine sind nur in mehrstufigen, z.T. aufwendigen Synthesen darstellbar und dementsprechend wertvoll. Ebenso sind beide Synthesewege nicht unbedingt zur Herstellung großer Mengen Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) geeignet. Die Darstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (**8**) im Autoklaven ist auf dessen Größe (100 ml) hin optimiert und lässt sich nicht ohne weiteres vergrößern, was bei dem zuerst ausgeführten Verfahren das Hauptproblem ist. Der zweite Syntheseweg birgt Probleme bei der säulenchromatischen Reinigung v.a. des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imids (**7**), die im großen Maßstab nur mühsam durchführbar ist. Auch kann dessen Decarboxylierung anders als gewünscht ablaufen und sich der in Abschnitt 3.5.1 (Seite 47) beschriebene Bichromophor bilden, wodurch die Ausbeute an Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) drastisch vermindert werden kann.

Wie auch bei den Perylenbisimiden bewirkt eine Variation des Substituenten am Imid-Stickstoffatom im **UV/Vis-Spektrum** nur eine sehr geringe Veränderung der Absorption. Auch Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)-imid (**10**) absorbiert bei 485 und 510 nm in Form einer Doppelbande.

Die **Fluoreszenz** liegt bei 540 nm mit einer Schulter bei 570 nm.

Das **IR-Spektrum** zeigt die C–H-Valenzschwingungen als sehr schwache Bande bei  $3050\text{ cm}^{-1}$ . Die aliphatischen C–H-Valenzschwingungen der *sek*-Alkylreste ergeben starke Banden bei 2960, 2930 und  $2860\text{ cm}^{-1}$ . Wie auch bei den Perylenbisimiden sind die Banden der Carbonylgruppen verglichen mit den aromatischen Vertretern um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sind die für die *sek*-Alkylketten typischen Signale zu erkennen. Die Signale der Protonen am Perylenkern sind hier wegen fehlender Überlagerungen gut zuzuordnen: Neben dem breiten Dublett bei 8.50 ppm (direkt benachbart zu den Carbonylgruppen), den drei Dubletts bei 8.32, 8.29 und 7.82 ppm fällt das Triplet bei 7.56 ppm auf. Dieses Signal gehört zu den beiden Protonen an den Positionen 8 und 11. Durch den achsensymmetrischen Aufbau besitzen alle Signale ein Integral von 2 H.

### 3.4 Erweiterung des Chromophors durch die Clar-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion ist nicht auf die Reaktion von Dienophilen mit klassischen Dienen begrenzt. Die beiden Doppelbindungen der Dienkomponente können auch aus polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen stammen. Die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Anthracen ist ein typisches Beispiel dafür. Clar geht bei seiner Coronensynthese<sup>60</sup> von Perylen aus, was neben anderen Reaktionen mehrfach mit Maleinsäureanhydrid als Dienophil umgesetzt wird. Soll das Produkt wieder seinen ursprünglichen aromatischen Charakter wie im Falle der Coronensynthese zurückerhalten, so muss ein Rearomatisierungsreagenz wie z.B. Tetrachlor-*p*-benzochinon (*p*-Chloranil) zugegeben werden. Unter Umständen ist ohne diesen Zusatz kein Produkt zu isolieren, weil das primäre Diels-Alder-Addukt durch die erheblich verringerte Aromatizität energetisch ungünstig ist und somit sofort durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder in seine Edukte zerfällt. Die benzogene Diels-Alder-Reaktion ist auch unter dem Namen „Clar-Reaktion“ bekannt. Mit dieser Reaktion können in wenigen Schritten elegant auch größere polycyclische aromatische Systeme aufgebaut werden.

Mit Heterodienophilen wie 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD)<sup>61,62,63</sup> sind auch heterocyclische Produkte leicht zugänglich<sup>64</sup>.

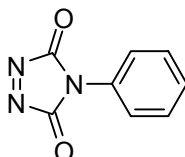


Abb. 18: 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD)

Die Clar-Reaktion lässt sich auch auf die Perylenfarbstoffe anwenden<sup>42,65</sup>. Dabei sind aber aufgrund der schlechten Dien-Eigenschaften der Perylenbisimide nur sehr starke Dienophile wie 4-PTAD, Maleinsäureanhydrid bzw. -imide oder Dehydrobenzol im Stande eine Reaktion einzugehen. Die Verwendung von 4-PTAD ermöglicht die elegante Einführung von  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen in die Perylenfarbstoffe.

### 3.4.1 Clar-Reaktionen diverser Dienophile mit Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2)

#### 3.4.1.1 Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

Das „Superdienophil“ 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD) vermag auch Diels-Alder-Reaktionen einzugehen, bei denen schwächere Dienophile wie Maleinsäureanhydrid nur langsam oder gar nicht reagieren. Hier ist eine Reaktion an beiden Bay-Regionen des Perylens leicht möglich.<sup>66</sup>

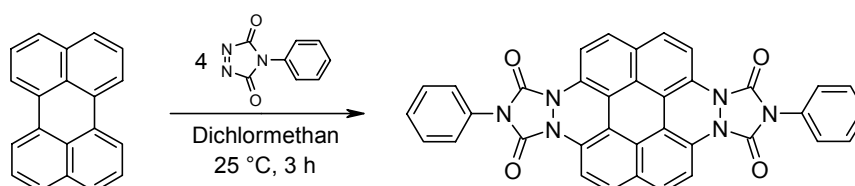


Abb. 19: Zweifache benzogene Diels-Alder-Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>66</sup>

Diese Reaktion ist eine benzogene Diels-Alder-Reaktion, wobei das eingesetzte 4-PTAD nicht nur als Dienophil wirkt, sondern auch die entstehenden Zwischenprodukte unter Bildung von 4-Phenylurazol rearomatisiert, wodurch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, also ein Abbau der Produkte, nicht mehr möglich ist.

Derartige Verbindungen werden in letzter Zeit als discotische Mesogene diskutiert, die sich durch Selbstorganisation zu columnaren Überstrukturen zusammenlagern können.<sup>62,63</sup>

Auch die Perylenfarbstoffe können mit 4-PTAD reagieren.<sup>42,65</sup>

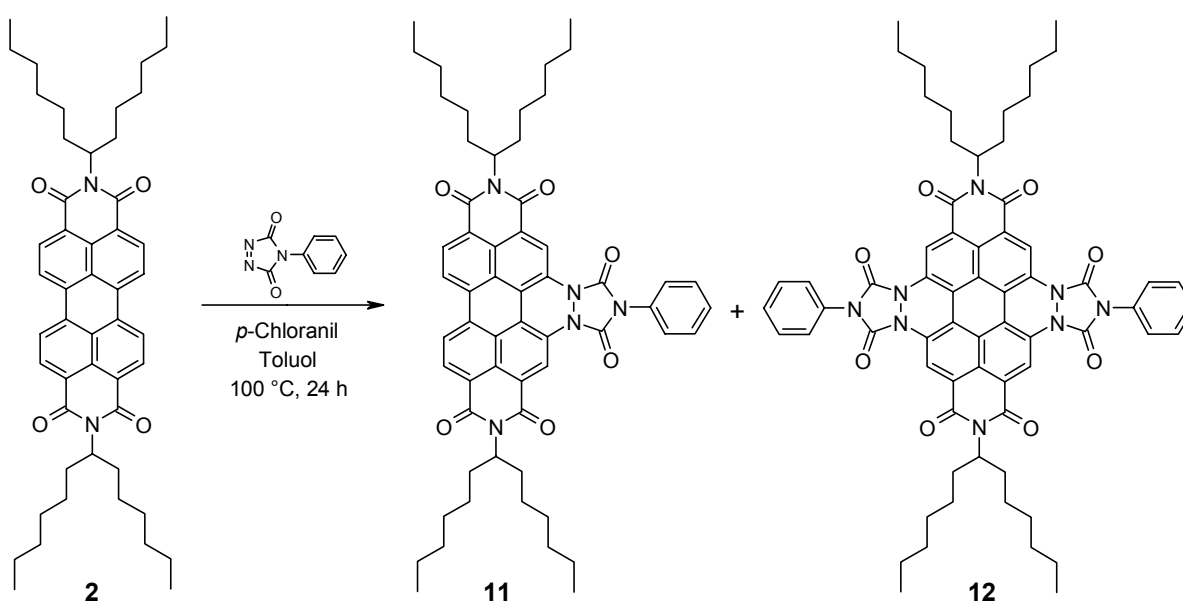


Abb. 20: Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) mit 4-PTAD

Hierbei zeigen sich, wie auch bei den Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid (vgl. Abschnitt 3.4.1.2, Seite 25), die im Vergleich zu Perylen schlechteren Dieneigenschaften. So tritt entgegen der vollständigen Umsetzung zum zweifachen Diels-Alder-Addukt beim Perylen, auch bei extremem Überschuss an Dienophil, lediglich ein Produktgemisch aus ein- und zweifacher Reaktion auf. Das einfach-Diels-Alder-Addukt reagiert dabei mit 4-PTAD zum zweifach-Diels-Alder-Addukt weiter.

Die Reaktion wird analog der Literatur<sup>65</sup> unter rearomatisierenden Bedingungen (ein Äquivalent *p*-Chloranil) mit zehnfachem Überschuss Dienophil in trockenem Toluol unter Rückfluss durchgeführt.

Die Ausbeute konnte bis auf 49 % 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) (Mono-Diels-Alder-Addukt) und 20 % 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (**12**) (Bis-Diels-Alder-Addukt) gesteigert werden.

#### **3.4.1.1.1 Spektroskopische Eigenschaften von 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**)**

Die Einführung einer  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppe (vgl. Abschnitt 3.1.3.2, Seite 9) führt zu einer erheblichen Veränderung des **UV/Vis-Spektrums**. Nach wie vor ist die Perylenbande mit ihrer typischen Struktur zu erkennen, allerdings liegt sie deutlich hypsochrom verschoben bei 396, 419 und 443 nm. Es tritt eine neue breite Bande bei 648 nm mit einer Schulter bei etwa 700 nm auf. Diese beiden Absorptionen führen zu der grünen Farbe der Verbindung. Die intensivste Absorption hingegen liegt bei 291 nm mit einer Schulter bei 298 nm.

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt zwei Banden bei 784 und 886 nm. Damit liegt die Emission im NIR-Bereich und ist für uns Menschen nicht sichtbar.

Gegenüber dem Edukt Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) treten im **IR-Spektrum** zwei neue Banden bei 1774 und 1727  $\text{cm}^{-1}$  auf, die zu den neu hinzugekommenen Carbonylgruppen des Phenylurazolsystems gehören.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sind den drei Signalen der Protonen am Perylenkern bei 8.30, 8.45 und 9.35 ppm die Signale des Phenylrests mit ihrem typischen Kopplungsmuster (ein Triplett, ein Dublett vom Dublett und ein Dublett) bei 7.50, 7.60 und 7.70 ppm zu erkennen.



### 3.4.1.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (12)

Durch die Einführung von zwei  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen (vgl. Abschnitt 3.1.3.2, Seite 9) kann im **UV/Vis-Spektrum** eine noch längerwellige Absorption beobachtet werden. Es zeigt sich eine wenn auch deutlich verbreiterte typische Perylenbande bei 644, 706 und 780 nm. Die blaue Farbe dieser Verbindung ist aber nur schwach, da der Großteil der Absorption im nahen Infrarot liegt und somit für uns Menschen unsichtbar bleibt. Die im Mono-Diels-Alder-Addukt vorhandene starke Absorption im UV-Bereich ist hier etwas bathochrom verschoben und findet sich bei 310 nm.

Das **Fluoreszenzspektrum** ergibt zwei Banden bei 836 und 934 nm.

Erwartungsgemäß ist das **IR-Spektrum** von dem des Mono-Diels-Alder-Addukts **11** kaum abweichend, lediglich die Banden der Carbonylgruppen der Phenylimidringe liegen etwas verschoben bei 1775 und 1731  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sind die vier Protonen am Perylenkern als ein breites Singulett bei 8.92 ppm zu erkennen. Die Protonen der beiden Phenylreste ergeben wie beim Mono-Diels-Alder-Addukt ein Triplett bei 7.55 ppm, ein Dublett vom Dublett bei 7.62 ppm und ein Dublett bei 7.66 ppm.

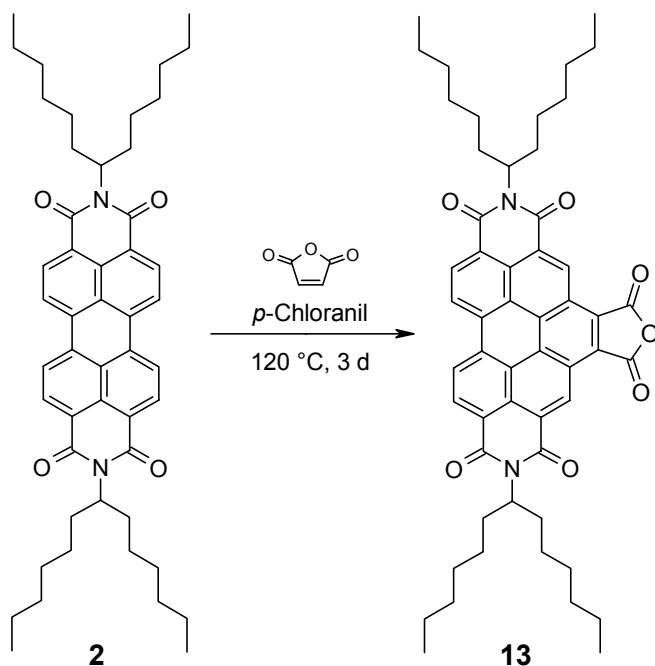
### 3.4.1.2 Reaktionen von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) mit Maleinsäureanhydrid

Perylenbisimide können mit Maleinsäureanhydrid unter rearomatisierenden Bedingungen (z.B. bei Anwesenheit von *p*-Chloranil) zu Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bisimiden (**13**) umgesetzt werden<sup>42,65</sup>.

#### 3.4.1.2.1 Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (13)

Verglichen mit Perylen haben die Perylenbisimide deutlich schlechtere Dieneigenschaften. Daher muss die Reaktion deutlich länger und in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid durchgeführt werden (vgl. Clar'sche Coronensynthese<sup>60</sup>). Es kann auch hier nur eine einfache benzogene Diels-Alder-Reaktion beobachtet werden. Ein Zusatz von *p*-Chloranil als Rearomatisierungsreagenz ist unerlässlich. Durch Zugabe von wenigen Millilitern Chloroform

wird verdampfendes Maleinsäureanhydrid, was im Kühler auskristallisiert und dort erhebliche Probleme verursachen kann, wieder zurück in den Kolben gespült.



**Abb. 21: Clar-Reaktion von Maleinsäureanhydrid an Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2)**

Die derartig hergestellten Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bisimide absorbieren im **UV/Vis-Spektrum** kürzerwellig als Perylenbisimide (siehe dazu auch Abschnitt 3.1.2, Seite 8) bei 413, 438 und 468 nm mit der typischen Bandenstruktur. Damit wird die Farbpalette der Perylenfarbstoffe von Rot nach Gelborange erweitert.

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt Maxima bei 478 und 507 nm mit einer Schulter bei 550 nm.

Im **IR-Spektrum** treten neben den beiden Imidbanden bei 1708 und 1665  $\text{cm}^{-1}$  (Sechsringimid) zwei Banden bei 1847 und 1775  $\text{cm}^{-1}$  auf, die zu den Carbonylgruppen des neu hinzugekommenen Fünfring-Anhydrids gehören.

Im Bereich der aromatischen Protonen im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** zeigt sich ein sehr stark nach tiefem Feld verschobenes breites Singulett bei 10.32 ppm, das den beiden alleinstehenden Protonen neben der Anhydridgruppe zuzuordnen ist. Die restlichen Protonen am Perylenkern ergeben ein breites Dublett bei 9.24 ppm und ein scharfes Dublett bei 9.48 ppm. Insgesamt sind durch den Einfluß der Anhydridgruppe alle Signale der Perylenprotonen stark tieffeldverschoben.

### 3.4.1.2.2 Decarboxylierung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (13)

Eine Decarboxylierung mit Natronkalk bei 350 – 400 °C, wie sie Clar und Zander bei ihrer Coronensynthese<sup>60</sup> durchführten scheidet wegen der Empfindlichkeit der Imidgruppen gegenüber Basen von vorneherein aus. Die Verwendung von Kupferpulver in Chinolin ermöglicht eine schonendere Decarboxylierung.<sup>42</sup> Eine Verbesserung der Ausbeute kann durch 3-Picolin anstelle von Chinolin erzielt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich 3-Picolin deutlich leichter als Chinolin aus den Reaktionsprodukten entfernen lässt.<sup>65</sup>

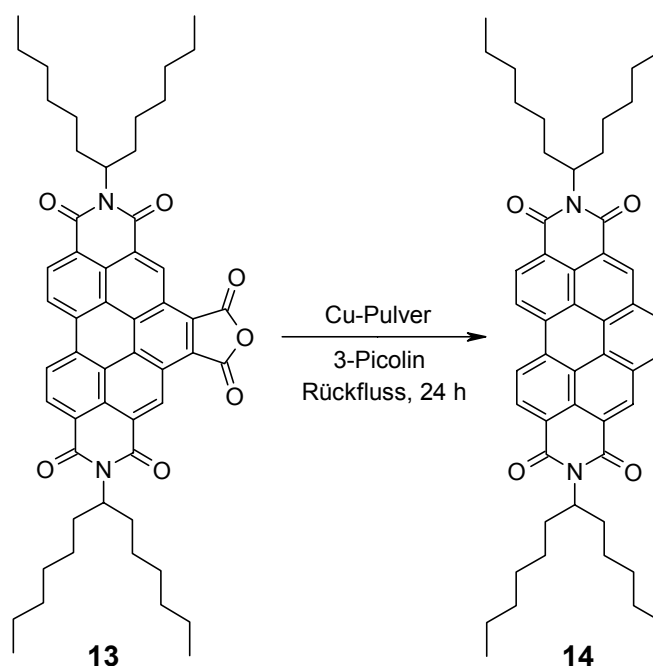


Abb. 22: Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (14)

Durch die Decarboxylierung ändern sich im **UV/Vis-Spektrum** die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich nur unwesentlich. Jetzt sind die Maxima bei 413, 439 und 468 nm. Eine komplexe Absorption liegt zwischen 260 und 340 nm mit einem Maximum bei 287 nm.

Im **IR-Spektrum** sind die Banden des Fünfring-Anhydrids naturgemäß nicht mehr zu sehen. Es verbleiben die Imidbanden bei 1703 und 1663  $\text{cm}^{-1}$ .

Neben den typischen Signalen der 1-Hexylheptylreste finden sich im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** vier Signale im Bereich der aromatischen Protonen. Ein scharfes Dublett bei 8.68 ppm (Protonen an den Positionen 11 und 12), ein breites Dublett (9.05 ppm, Protonen an den Positionen 4 und 7), ein scharfes Dublett (9.25 ppm, Protonen an den Positionen 5 und 6) sowie ein breites Singulett bei 9.35 für die Protonen an den Positionen 1 und 10.

### 3.4.1.2.3 Versuche zur Darstellung von Coronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)

Am Kern substituierte Coronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bisimide wurden über zweifache Bromierung in 1- und 7-Position, Kupplung mit 1-Alkinen unter Palladium(0)-Katalyse und Ringschluß mit starken, nicht nucleophilen Basen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) von Müllen et al. dargestellt.<sup>67</sup> Die am Kern unsubstituierten Coronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bisimide sind nicht bekannt.

Eine wiederholte benzogene Diels-Alder-Reaktion vergleichbar zur Clar'schen Coronensynthese<sup>60</sup> gelingt auch durch extrem lange Reaktionszeiten nicht. Trotz Erhitzen von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**14**) mit *p*-Chloranil in geschmolzenem Maleinanhydrid über sechs Wochen kann im Dünnschichtchromatogramm keine Umsetzung nachgewiesen werden.

### 3.4.1.3 Reaktion mit *N*-Phenylmaleinimid

In nur einem Schritt kann man aus gut löslichen Perylenbisimiden vergleichbar gut lösliche Benzo[ghi]perylenderivate in sehr hoher Ausbeute darstellen.

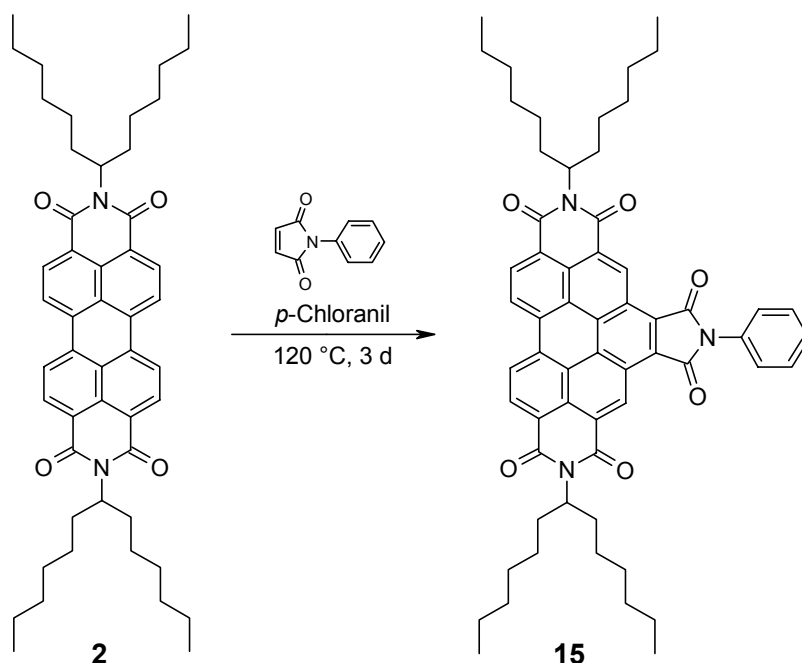
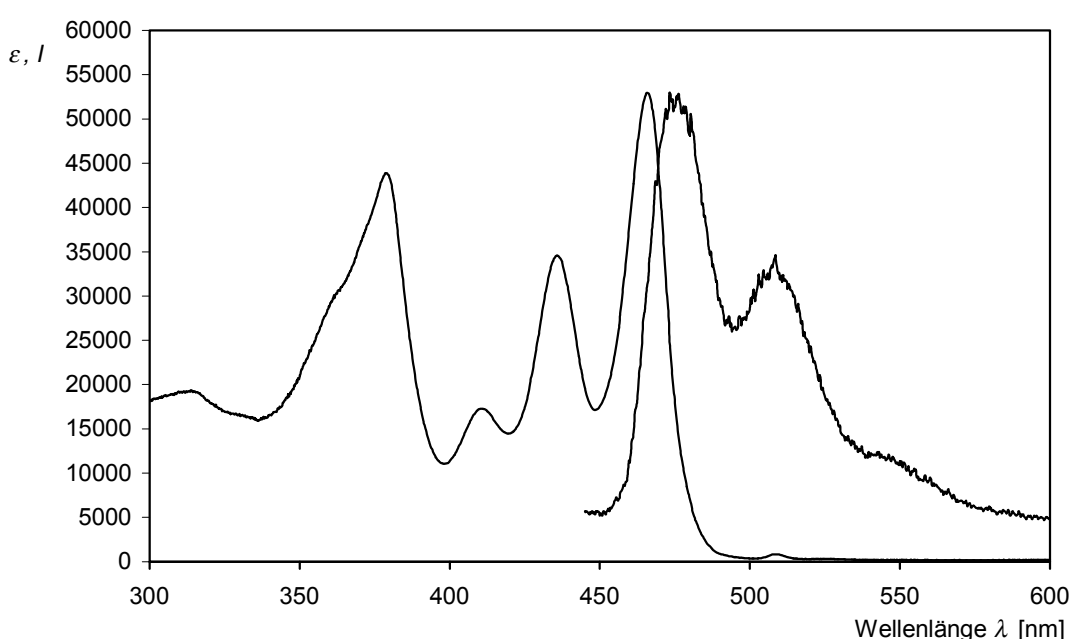


Abb. 23: Clar-Reaktion von *N*-Phenylmaleinimid und Perylenbisimid

Dazu wird Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) in geschmolzenem *N*-Phenylmaleinimid unter Rearomatisierung durch *p*-Chloranil zur Reaktion

gebracht. Überschüssiges Dienophil lässt sich durch Aufnehmen in wenig Chloroform und Fällen mit viel Methanol entfernen. Dabei bleibt *N*-Phenylmaleinimid in Lösung, aber das Produkt Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**15**) fällt gut filtrierbar als leuchtend oranger Feststoff aus.

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt wie andere Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimide<sup>42</sup> die für Perylenfarbstoffe typisch strukturierte Bande mit drei Maxima. Dabei absorbieren alle diese Verbindungen bei nahezu identischen Wellenlängen bei 411, 436 und 468 nm. Im kurzwelligen Bereich zeigt sich eine sehr starke Absorption bei 379 nm mit einer Schulter bei 363 nm auf.



**Abb. 24:** UV/Vis- und korrigiertes Fluoreszenzspektrum von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**15**)

Auch das korrigierte **Fluoreszenzspektrum** ist dem von anderen Trisimiden sehr ähnlich. Es zeigt ebenfalls eine Strukturierung. Die Banden liegen bei 479, 508 und 546 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt lediglich 8 %.

Im **IR-Spektrum** sind die Banden des Sechsring-Imids bei 1717 und 1664  $\text{cm}^{-1}$  eindeutig zu erkennen. Das Fünfring-Imid erscheint nur mit einer schwachen Bande bei 1773  $\text{cm}^{-1}$ , die zweite liegt unter den sehr starken Banden des Sechsring-Imids verborgen.

Der neu hinzugefügte Phenylrest ist im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sehr schön zu erkennen: das Triplet bei 7.55 ppm mit Integral 1 H sowie das Triplet bei 7.67 und das Dublet bei 7.78 ppm (jeweils Integral 2 H) mit identischen Kopplungskonstanten von  $^3J = 7.5$  Hz zeigen

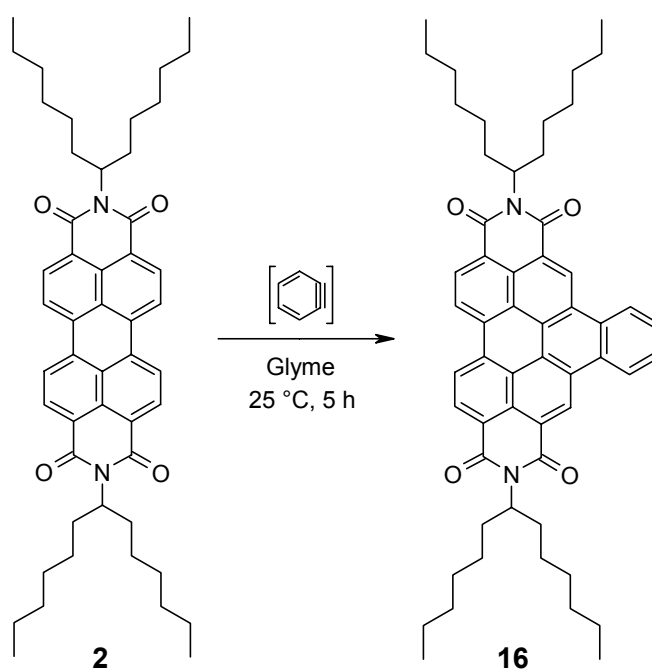
eindeutig einen Phenylrest an. Die Signale des Benzo[ghi]perylengrundkörpers erscheinen bei 9.06 ppm (Dublett) und 9.09 ppm (breites Dublett) sich überlagernd und bei 10.24 ppm als breites Singulett (auf der Seite des Phenylimids).

Die Carbonylkohlenstoffatome des Fünfring-Imids sind im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum durch das Signal bei 163.8 ppm erkennbar. Die Signale bei 166.8 und 167.0 ppm geben die restlichen Carbonylkohlenstoffatome der Sechsring-Imide wieder.

Im **Massenspektrum** wird eine Abspaltung der Fünfring-Imid-Struktur nicht beobachtet. Lediglich die typische Fragmentierung durch Abspaltung der langkettigen Alkylreste ist deutlich zu erkennen.

### 3.4.1.4 Reaktion mit Dehydrobenzol

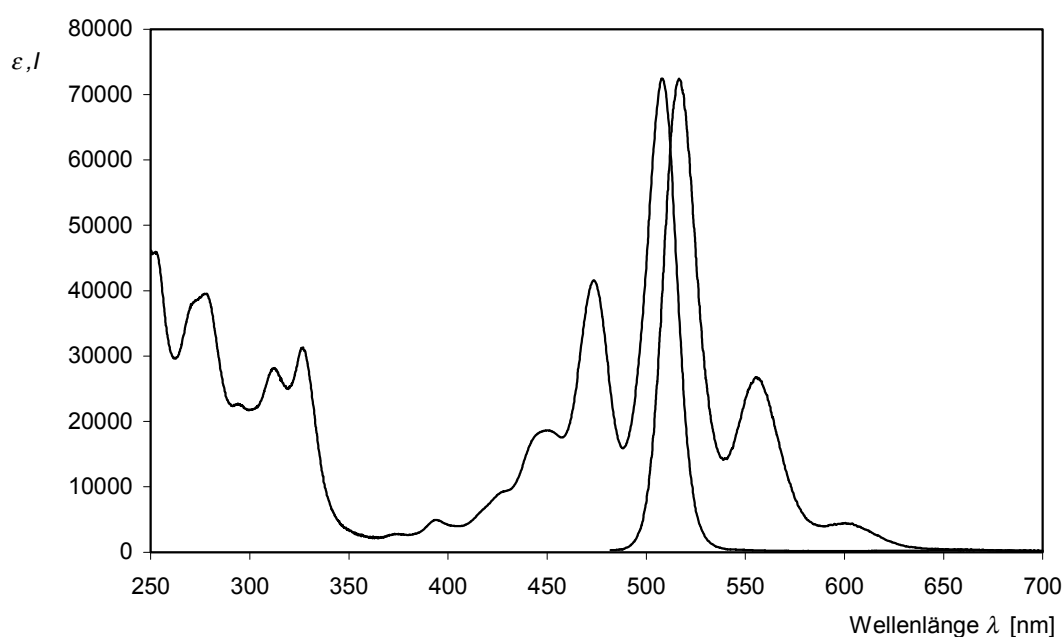
Ein weiteres sehr starkes Dienophil ist Dehydrobenzol. Durch die äußerst gespannte Dreifachbindung innerhalb eines aromatischen Sechsrings ist diese Verbindung hochreaktiv. Eine Isolierung ist unter den gegebenen Voraussetzungen unmöglich, es kann nur in-situ hergestellt und zur Reaktion gebracht werden. Dazu wird Anthranilsäure mit Isopentylnitrit diazotiert, woraufhin durch Abspaltung von Stickstoff und darauffolgende Decarboxylierung Dehydrobenzol entsteht, das im Idealfall sofort mit dem eingesetzten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) reagiert:



**Abb. 25:** Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) mit Dehydrobenzol

Durch Zusatz von *p*-Chloranil steigt die Ausbeute der Reaktion nicht. Die Rearomatisierung erfolgt daher offensichtlich durch Dehydrobenzol selbst. Neben dem erwünschten Produkt Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7,12,13-tetracarbonsäure-6,7:12,13-bis-(1-hexylheptylimid) (**16**) ergibt sich eine Vielzahl an farbigen Nebenprodukten, die durch Azokupplung der intermediär auftretenden Diazoniumverbindung entstehen. Daher ist eine Trennung und Reinigung außerordentlich schwierig und nicht vollständig. Eine zweifache Clar-Reaktion kann beobachtet werden, eine Aufreinigung des Produkts in präparativer Menge war nicht erfolgreich. Alternative Darstellungsmethoden für Dehydrobenzol wie z.B. der Weg über *o*-Dihalogenbenzole und Lithiumalkyle können aufgrund der Empfindlichkeit der Perylenfarbstoffe gegenüber letzteren Verbindungen nicht angewendet werden.

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt die typische Struktur der Spektren von Perylenfarbstoffen. Die längstwelligen Absorptionen liegen mit 428, 449, 473 und 508 nm sehr nahe an denen von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) (bei 432, 458, 489 und 525 nm). Der Farbstoff zeigt auch Absorptionen im UV-Bereich. Daraus lässt sich folgern, dass der zusätzliche Benzolring vom Perylensystem entkoppelt ist und lediglich einen geringen Einfluss auf dessen Absorption hat. Dieser Sachverhalt ist durch Clar's Theorie der  $\pi$ -Elektronen-Sextette zu untermauern: so ist bei der Mehrzahl der möglichen Strukturen ein Sextett im zusätzlichen Benzolring zu zeichnen. Dieser Ring zeigt somit höhere Aromatizität, was die Elektronen in gewisser Weise dort fixiert.



**Abb. 26:** UV/Vis- und korrigiertes Fluoreszenzspektrum von Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7,12,13-tetracarbonsäure-6,7:12,13-bis-(1-hexylheptylimid) (**16**)

Das **Fluoreszenzspektrum** entspricht von der Struktur wie das UV/Vis-Spektrum den Perylen- und Benzo[ghi]perylenbisimiden. Auch hier liegen die Banden zwischen den beiden oben genannten Vergleichssubstanzen.

Im **IR-Spektrum** sind die Banden der Imidgruppen etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Das **<sup>1</sup>H NMR-Spektrum** zeigt für die Protonen an den Positionen 1 bis 4 ein AA'BB'-Spinsystem mit zwei Multipletts bei 7.97 und 8.82 ppm. Die Protonen an den Positionen 5 und 14 ergeben ein etwas verbreitertes Singulett bei 9.50 ppm. Die Protonen an C-8 bis C-11 rufen ähnlich zu den Perylenbisimiden ein breites Signal bei 8.83 ppm und ein scharfes Signal bei 8.77 ppm hervor. Eine Aufspaltung zu Dubletts ist auch hier nicht zu erkennen.

Das **<sup>13</sup>C NMR-Spektrum** unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des Edukts.

Im **Massenspektrum** ist das typische Fragmentierungsmuster der Perylenfarbstoffe zu erkennen: die zweimalige Abspaltung jeweils eines 1-Hexylheptylrestes führt zu Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylen-6,7,12,13-tetracarbonsäure-6,7:12,13-bisimid ( $m/z = 464$ ).

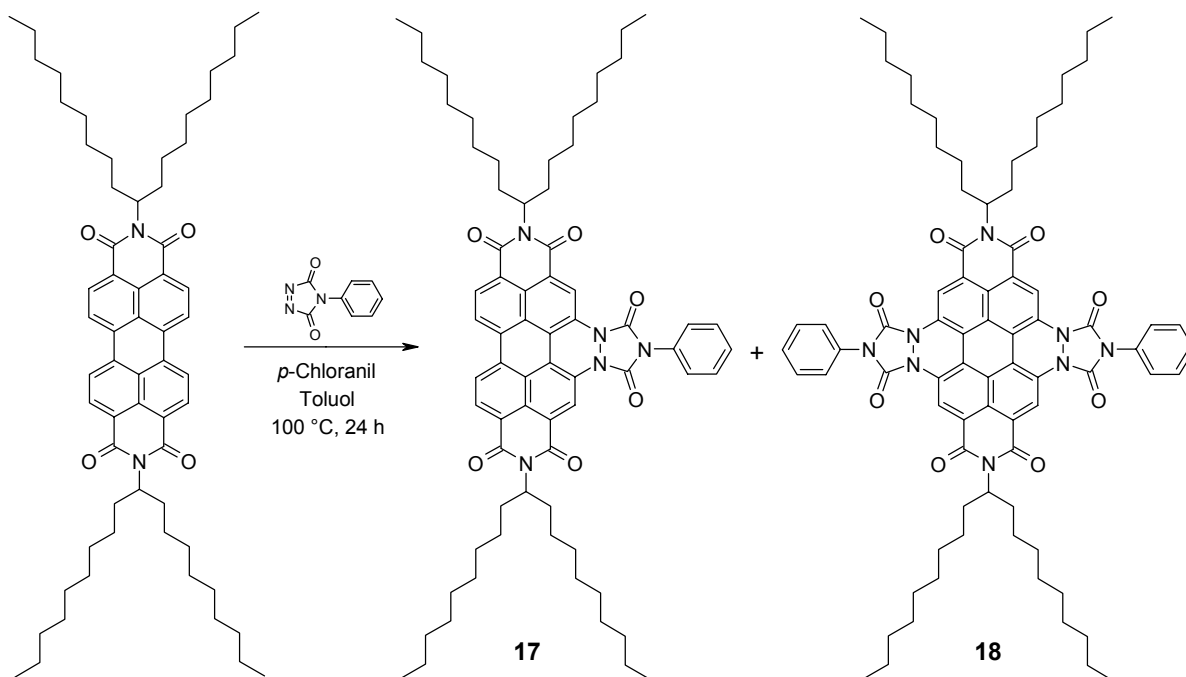
### 3.4.2 Clar-Reaktionen mit weiteren Perylenderivaten

#### 3.4.2.1 4-PTAD-Diels-Alder-Addukte mit erhöhter Löslichkeit

Die Produkte der Clar-Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) mit 4-PTAD sind mäßig bis schlecht löslich. Vor allem das Bis-Diels-Alder-Addukt ist schon derart schwerlöslich, daß eine Reinigung sehr mühsam ist. Für viele Anwendungen ist jedoch eine gute Löslichkeit wünschenswert. Auch die Fluoreszenz kann durch Aggregationseffekte, die durch zu geringe Löslichkeit hervorgerufen werden, stark vermindert werden.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) weist die höchste Löslichkeit von allen Perylenfarbstoffen auf.<sup>68</sup> Daher sollten auch die Produkte der Clar-Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion stark verbesserte Löslichkeitseigenschaften aufweisen.



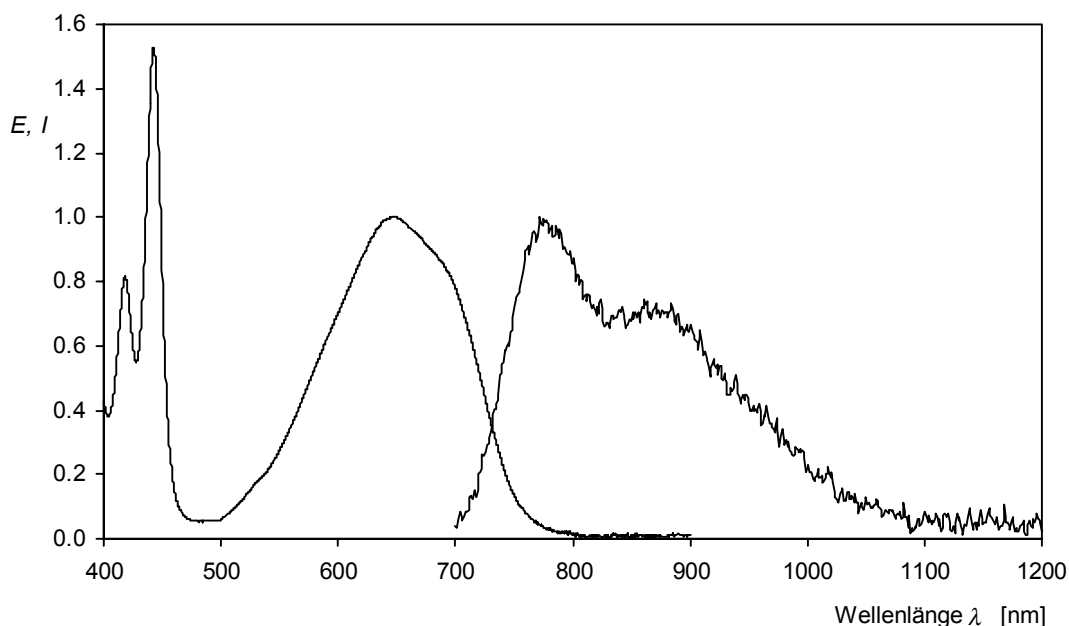


**Abb. 27: Clar-Reaktion von 4-PTAD an Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid)**

Die Reaktion wird analog Abschnitt 3.4.1.1 (Seite 23) mit Zusatz von *p*-Chloranil und zehnfachem Überschuss Dienophil in trockenem Toluol unter Rückfluss durchgeführt. Auch hier lässt sich nur ein Gemisch aus ein- und zweifachem Diels-Alder-Addukt isolieren. Tatsächlich weisen die Produkte gute Löslichkeiten in organischen Solventien auf.

#### **3.4.2.1.1 Spektroskopische Eigenschaften von 11,12-Diaza-11,12-dihydro-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-nonyldecylimid)-11,12-phenylimid (17)**

Durch die Einführung einer  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppe resultiert wie schon bei den niedrigeren Homologen ein stark verändertes **UV/Vis-Spektrum**. Die längstwellige Absorption liegt bei 648 nm mit einer Schulter bei etwa 700 nm. Auch hier zeigt sich keine Abhängigkeit von der Kettenlänge der aliphatischen Reste (vgl. Abschnitt 1.1, Seite 1). Ebenso liegen die Banden bei 291 nm mit Schulter bei 298 nm sowie 396, 418 und 443 nm an unveränderter Position.



**Abb. 28:** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-nonyldecylimid)-11,12-phenylimid (17)

Im **Fluoreszenzspektrum** treten zwei Maxima bei 784 und 886 nm auf.

Das **IR-Spektrum** zeigt sehr intensive Banden aliphatischer C–H-Streckschwingungen bei 2955, 2925 und 2854  $\text{cm}^{-1}$ , was auf die große Anzahl an aliphatischen Wasserstoffatomen zurückzuführen ist. Die ebenfalls sehr starken Banden der Carbonylgruppen bei 1774, 1727, 1703 und 1663  $\text{cm}^{-1}$  werden durch die beiden verschiedenen Imidgruppen hervorgerufen.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** betragen die Integrale der Signale der Protonen an den löslichkeitsteigernden Resten entsprechend der Kettenlänge 12 H (Triplett bei 0.84 ppm) für die Protonen der endständigen Methylgruppen, 56 H (Multiplett zwischen 1.21 bis 1.33 ppm) für die Protonen der sieben anschließenden Methylengruppen, jeweils 4 H (Multiplets bei 1.85 und 2.18 ppm) für die diastereotopen Protonen in Nachbarschaft zum einzelnen Proton mit 2 H (Multiplett bei 5.10 ppm) des an den Imidstickstoff gebundenen Kohlenstoffatoms. Im aromatischen Bereich zeigt sich der Phenylimidrest mit einem Triplett bei 7.51 ppm, einem Dublett vom Dublett bei 7.59 ppm und einem Dublett bei 7.67 ppm. Die Signale der Protonen am Perylenkern sind ein scharfes Dublett (8.22 ppm) und ein breites Dublett (8.39 ppm) für die Protonen an den Positionen 5, 6 und 4, 7 sowie ein breites Singulett (9.30 ppm) für die alleinstehenden Protonen an den Positionen 1 und 10.

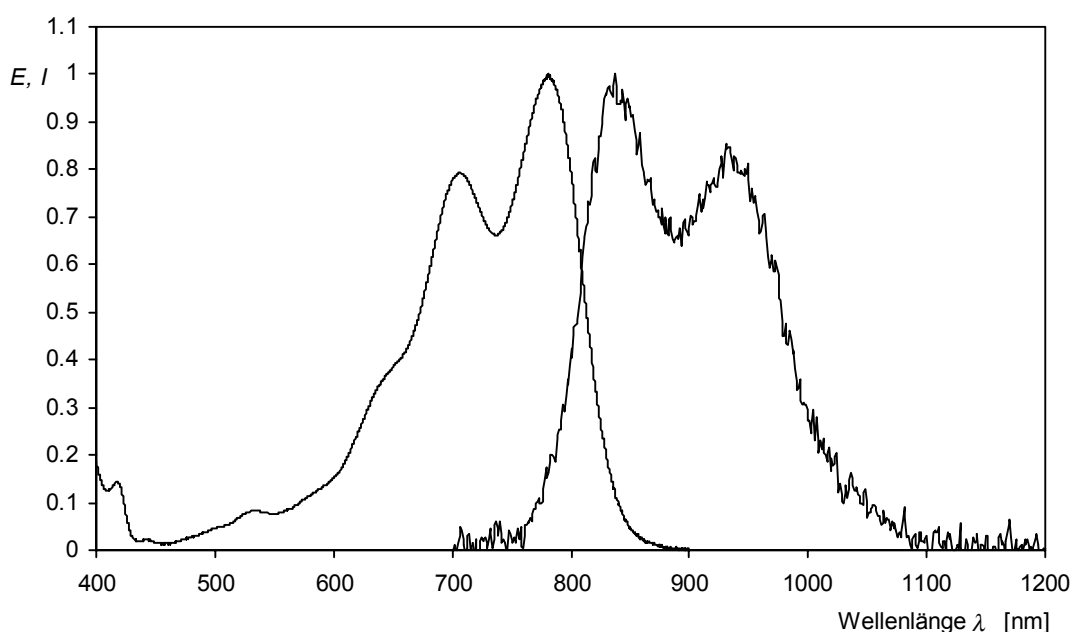
Im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** sind neben den im normalen Bereich der Perylenfarbstoffe liegenden Signalen die bei 117.1, 118.3 und 119.1 ppm auftretenden Signale des Phenylimidrests, das bei 143.5 ppm für die direkt an das Phenylurazolsystem grenzenden Kohlenstoffatome des

Perylenkerns sowie die Signale zwischen 161.8 und 163.7 ppm für die drei verschiedenen Carbonylkohlenstoffatome auffallend.

Das **Massenspektrum** zeigt zunächst die nacheinander erfolgende Abspaltung der beiden 1-Nonyldecylreste, gefolgt von der Abspaltung von Kohlenmonoxid und Phenylisocyanat zu einem Derivat von  $m/z = 416$ . Diese Masse kann einem 1,12-azo-verbrückten Perylenbisimid zugeordnet werden.

#### 3.4.2.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-nonyldecylimid) (18)

Die zweifache Substitution durch  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen erzielt analog zum niedrigeren Homologen im **UV/Vis-Spektrum** eine sehr starke bathochrome Verschiebung der Banden verglichen mit dem unsubstituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) um 255 nm bis auf 780 nm. Die längstwellige Bande zeigt die typische Struktur der Perylenfarbstoffe. Die beim Mono-Diels-Alder-Addukt vorhandene Absorption zwischen 396 und 443 nm fehlt hier, so dass der Farbstoff blau erscheint. Seine Farbe erscheint aber nicht besonders intensiv, da der Großteil der Absorption im NIR-Bereich liegt und somit für uns Menschen unsichtbar bleibt.



**Abb. 29:** UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-nonyldecylimid) (18)

Durch den Einsatz eines für den NIR-Bereich optimierten Jobin-Yvon Fluorolog 3 mit Hamamatsu R5108 Photomultiplier konnte eine **Fluoreszenz** nachgewiesen werden. 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-nonyldecylimid) (**18**) fluoresziert bei 836 und 934 nm.

Das **IR-Spektrum** ist dem des Mono-Diels-Alder-Addukts ähnlich, lediglich die Banden der Fünfringimide sind etwas verschoben und liegen nun bei 1776 und 1731  $\text{cm}^{-1}$ .

Neben den schon beim Mono-Diels-Alder-Addukt (**17**) beschriebenen Änderungen der Integrale der Signale der 1-Nonyldecylreste zeigt der aromatische Bereich im  $^1\text{H}$  **NMR-Spektrum** aufgrund des stark symmetrischen Baus der Verbindung nur wenige Signale. Die Protonen der beiden Phenylimidreste erscheinen bei nahezu identischen Verschiebungen (7.55, 7.62 und 7.66 ppm) mit doppelter Intensität, und die vier Protonen am Perylenkern sind als ein breites Singulett bei 8.92 ppm zu erkennen.

Ebenso treten im  $^{13}\text{C}$  **NMR-Spektrum** neben den im normalen Bereich der Perylenfarbstoffe liegenden Peaks die Signale bei 117.0, 117.8 und 118.5 ppm für die Phenylreste, bei 143.8 ppm für die Kohlenstoffatome des Perylenkerns, die direkt an die Phenylurazolsysteme angrenzen sowie bei 161.5 und 162.7 ppm die Signale für die acht, in zwei Sorten aufteilbaren, Carbonylkohlenstoffatome.

Das **Massenspektrum** zeigt zunächst die nacheinander erfolgende Abspaltung der beiden 1-Nonyldecylreste, gefolgt von der zweifachen Abspaltung von Kohlenmonoxid und Phenylisocyanat, so dass hier ein Derivat mit  $m/z = 442$  auftritt, was als 1,12:6,7-bis-azoverbrücktes Perylenbisimid anzusehen ist.

### 3.4.2.2 Clar-Reaktionen mit Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imiden

Die Perylenmonoimide liegen mit ihrer Reaktivität gegenüber Dienophilen zwischen Perylen und den Perylenbisimiden. Jede vorhandene Imidgruppe macht durch ihre elektronenziehende Wirkung das aromatische System elektronenärmer, wodurch die Dieneigenschaften schlechter werden.

Die aromatisch substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide sind zwar einfach darstellbar (Abschnitt 3.3.7.1, Seite 19), ergeben aber nach einer Clar-Reaktion sehr schwerlösliche Produkte, weshalb auf die besser löslichen aliphatisch substituierten Derivate ausgewichen wird (zur Darstellung siehe Abschnitt 3.3.7.2, Seite 20).

### 3.4.2.2.1 Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) mit Maleinsäureanhydrid

Die Clar-Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) erfolgt analog zu den Reaktionen mit Perylenbisimiden (vgl. Abschnitt 3.4.1.2.1, Seite 25) in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid unter Zusatz von *p*-Chloranil. Dabei äußern sich die besseren Dieneigenschaften der Perylenimide durch kürzere Reaktionszeiten und vollständigen Umsatz des Edukts. Allerdings ist das Produkt Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (**19**) sehr schwerlöslich, was eine Reinigung durch die Säulenchromatographie verhindert. Eine zweifache Clar-Reaktion kann ebenso wie bei der Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid<sup>60</sup> zu Benzo[ghi]perylene nicht beobachtet werden.

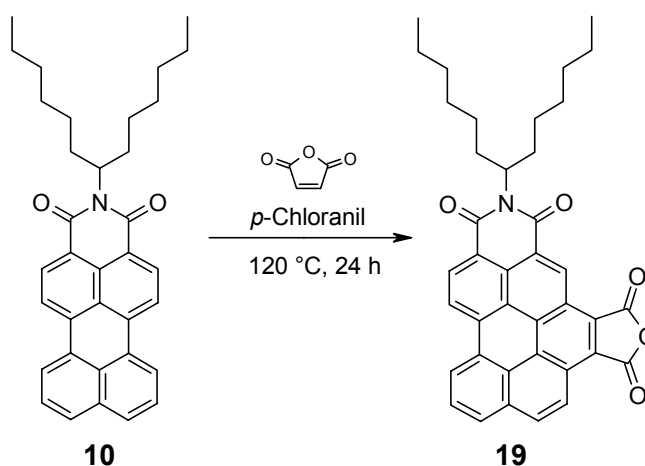
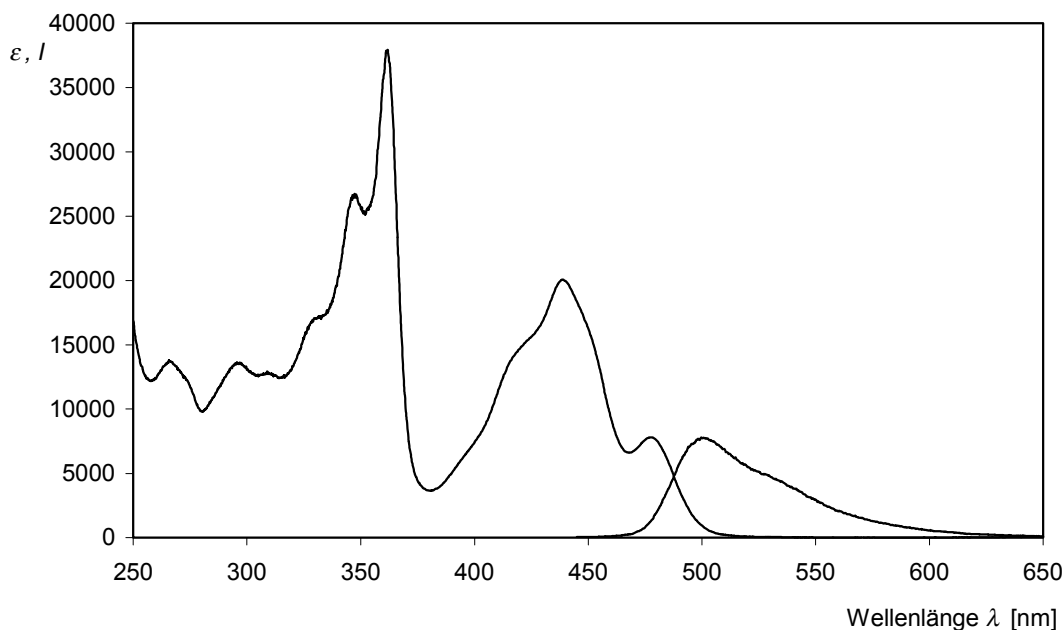


Abb. 30: Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (**19**)

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt eine intensitätsschwache längstwellige Bande, die bei den Perylenfarbstoffen nicht zu erwarten ist. Diese Bande kann durch Verunreinigungen hervorgerufen werden, die aufgrund der Schwerlöslichkeit von Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (**19**) nicht entfernt werden können.



**Abb. 31: UV/Vis- und korrigiertes Fluoreszenzspektrum von Benzo[ghi]perylene-3,4,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (19)**

Ebenso kann das **Fluoreszenzspektrum** durch Verunreinigungen verfälscht sein.

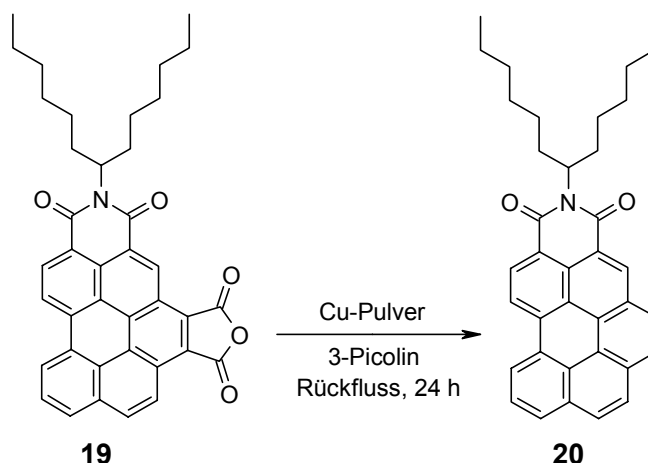
Im **IR-Spektrum** treten die Banden für die Anhydridgruppe bei 1842 und 1771  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Das  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** ist aufgrund der geringen Symmetrie der Verbindung sehr komplex.

Im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** treten bei 163.1 und 163.6 ppm die Signale für die beiden unterschiedlichen Carbonyl-Kohlenstoffatome auf.

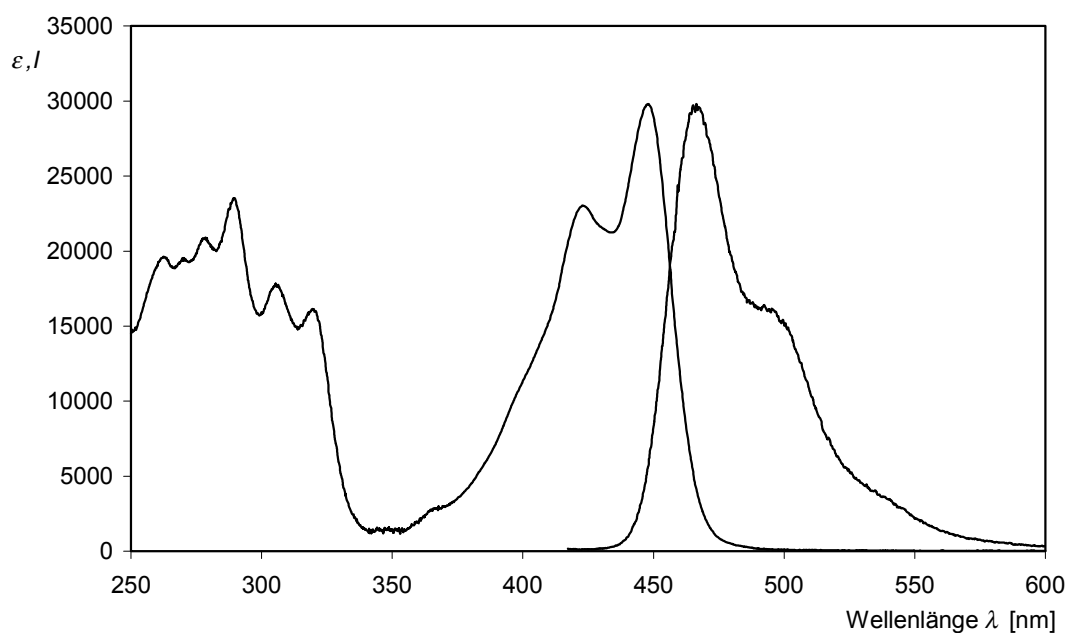
Das **Massenspektrum** zeigt die Abspaltung des 1-Hexylheptylrestes durch den Peak bei  $m/z = 416$  an. Darauf folgend wird die Anhydridgruppe decarboxyliert ( $m/z = 343$ ).

Die **Decarboxylierung** erfolgt analog Abschnitt 3.4.1.2.2 (Seite 27) mit Kupferpulver in 3-Picolin. Dabei entsteht das gut lösliche Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (**20**) als leuchtend gelber Feststoff.



**Abb. 32: Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (20)**

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt neben einer komplexen Absorption im UV-Bereich Banden bei 398, 423 und 447 nm, die weder die für Perylen-3,4-imide typische Doppelbandenstruktur, noch die für Perylenbisimide typische Struktur mit drei bis vier Banden mit steigender Intensität zu längeren Wellenlängen aufweisen. Für Erstere ist die längstwellige Bande zu intensiv, für Letztere zu wenig intensiv.



**Abb. 33: UV/Vis- und korrigiertes Fluoreszenzspektrum von Benzo[ghi]perylene-2,3-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (20)**

Das **Fluoreszenzspektrum** weicht erheblich von der sonst vorhandenen Symmetrie zum UV/Vis-Spektrum ab. Der Stokes-Shift beträgt 20 nm.

Erwartungsgemäß fehlen im **IR-Spektrum** die Banden der Anhydridgruppe.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt nun im aromatischen Bereich die Signale von zehn Protonen. Auch hier tritt durch die fehlende Symmetrie eine Vielzahl an Signalen auf.

Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ist nur noch ein Signal bei 165.6 ppm für die beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome der Imidgruppe zu finden.

Im Massenspektrum ist die Abspaltung des 1-Hexylheptylrestes zu erkennen.

#### **3.4.2.2.2 Versuch der Darstellung von Coronen-1,2-dicarbonsäure-1,2-(1-hexylheptylimid)**

Analog zu Clar's Coronensynthese<sup>60</sup> soll Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (**20**) mit Maleinsäureanhydrid zu Coronen-1,2-dicarbonsäure-1,2-(1-hexylheptylimid) umgesetzt werden. Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**20**) kann nicht mit Maleinsäureanhydrid zum Coronenderivat umgesetzt werden (vgl. Abschnitt 3.4.1.2.3, Seite 28). Die im Vergleich dazu besseren Dieneigenschaften der Perylen-3,4-imide sollten eine Reaktion ermöglichen. Bei Clar verläuft die Umsetzung von Benzo[ghi]perylene mit Maleinsäureanhydrid erheblich langsamer als die Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid. Auch hier wird daher eine lange Reaktionsdauer erwartet. Allerdings zeigt sich nach drei Wochen keine neue Bande im Dünnschichtchromatogramm, weshalb die Reaktion abgebrochen wird. Es treten lediglich, wie auch bei den anderen Clar-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid braune Zersetzungsprodukte auf.

Trotz der verglichen mit den Perylenbisimiden besseren Dieneigenschaften kann auf diesem Wege kein Coronen-1,2-dicarbonsäure-1,2-(1-hexylheptylimid) dargestellt werden.

#### **3.4.2.2.3 Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion**

Auch bei der Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) mit 4-PTAD (zur Durchführung vgl. Abschnitte 3.4.1.1 bzw. 3.4.2.1, Seiten 23 bzw. 32) ist die höhere Reaktivität der Perylenimide deutlich erkennbar. So ist bereits nach zwanzig Minuten kein Edukt mehr erkennbar und das Produktverhältnis zwischen Mono- (**21**) und Bis-Diels-Alder-Addukt (**22**) liegt deutlich auf der Seite des Letzteren.



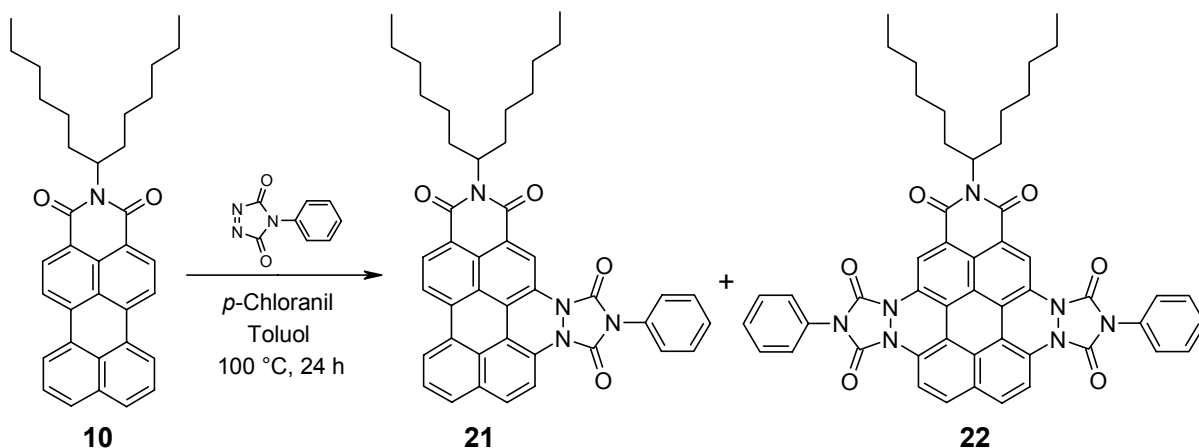


Abb. 34: Clar-Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) mit 4-PTAD

**11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**21**):**

Das **UV/Vis-Spektrum** ist dem der 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-phenylimide **11** und **17** (vgl. Abschnitt 3.4.1.1.1, Seite 24, bzw. Abschnitt 3.4.2.1.1, Seite 33) sehr ähnlich. Allerdings ist es etwas hypsochrom verschoben. So tritt hier die breite langwellige Bande bei 594 nm mit einer Schulter bei 632 nm und eine wenig intensive Bande mit der typischen Struktur der Perylenfarbstoffspektren bei 397 und 419 nm auf. Durch die hypsochrome Verschiebung dieser Bande in den UV-A-Bereich erscheint der Farbstoff blau und nicht grün wie oben genannte Verbindungen.

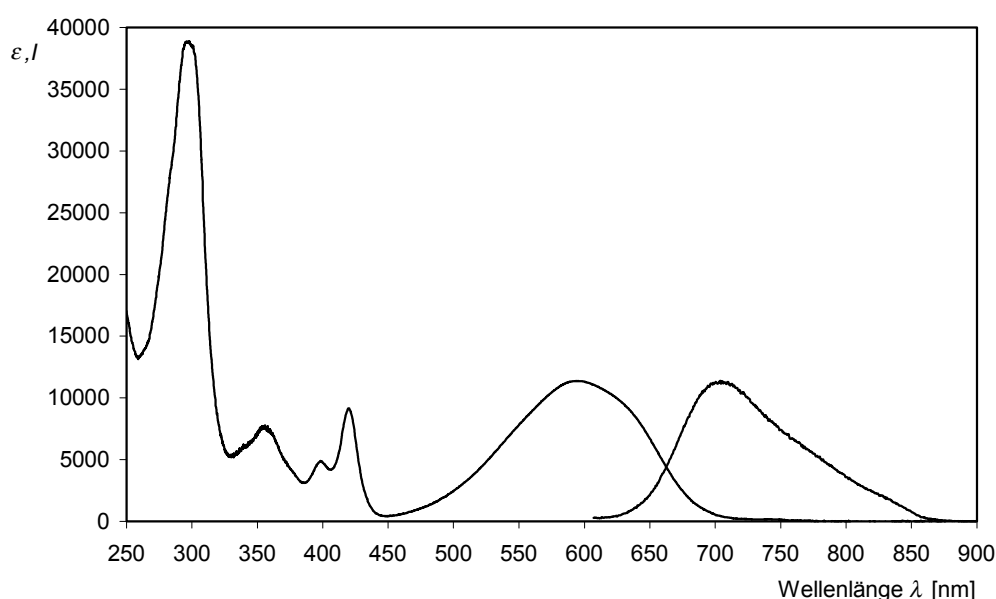


Abb. 35: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**21**)

Die **Fluoreszenz** ist um 69 nm hypsochrom verschoben auf 705 nm.

Das **IR-Spektrum** ist dem vom 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) sehr ähnlich. Auch hier sind die Banden der Fünf- und Sechsringimidstrukturen deutlich zu erkennen.

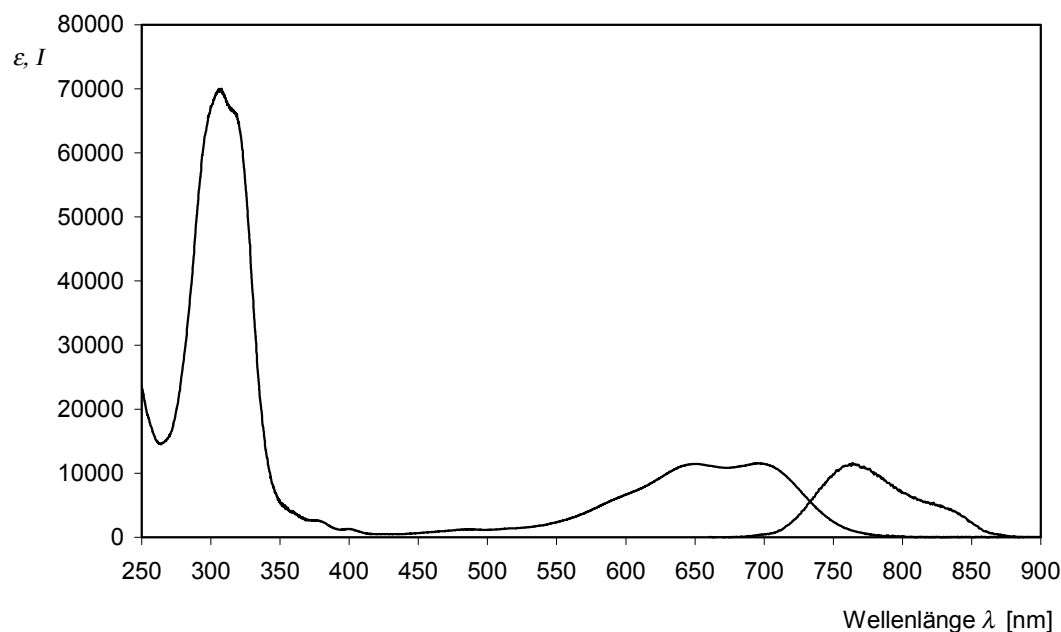
Im **<sup>1</sup>H NMR-Spektrum** überlagern die Signale der Protonen am Kern mit denen am Phenylrest. Durch Spektrenvergleiche können die Signale wenigstens zu den einzelnen Ringsystemen zugeordnet werden. So gehören die bei 7.49, 7.57 und 7.65 ppm zum Phenylrest, die übrigen (bei 7.07, 7.25, 7.27, 7.54, 7.61, 7.99, 8.01 und 8.71 ppm) zu den Protonen am Kern. Die Vielfalt dieser Signale wird durch die geringe Symmetrie hervorgerufen. Daneben sind natürlich die Signale des 1-Hexylheptylrestes zu erkennen.

Das **<sup>13</sup>C NMR-Spektrum** zeigt durch die unsymmetrische Molekülstruktur sehr viele Signale. Die Kohlenstoffatome des Phenylrests sind bei 110.9, 114.6 und 118.0 ppm zu erkennen. Die direkt an das Phenylurazolsystem gebundenen Kohlenstoffatome spalten durch die fehlende Symmetrie zu 142.6 und 142.8 ppm auf. Zwischen 162.8 und 164.1 ppm liegen die schlecht aufgelösten Signale der Carbonylkohlenstoffatome.

Im **Massenspektrum** ist die typische Fragmentierung derartig substituierter Perylenfarbstoffe zu erkennen: Nach Abspaltung des 1-Hexylheptylrestes wird Phenylisocyanat und Kohlenmonoxid abgespalten. Als recht stabile Verbindung tritt 11,12-Diazabeno[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-imid auf.

#### **1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydro-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure-4,5-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid (**22**):**

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt stark verbreiterte Banden mit der typischen Struktur bei 599, 649 und 695 nm. Damit absorbiert diese Verbindung etwa 85 nm hypsochromer als 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bisimide **12** bzw. **18**. Dadurch erscheinen Lösungen von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydro-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure-4,5-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid (**22**) türkis.



**Abb. 36:** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydro-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure-4,5-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid (**22**)

Im **Fluoreszenzspektrum** zeigt sich eine Bande bei 767 nm mit einer Schulter bei 830 nm. Damit fluoresziert die Verbindung deutlich kürzerwellig als die 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bisimide **12** bzw. **18** (836 und 934 nm).

Im **IR-Spektrum** sind die Banden für die Imidringe teilweise überlagert. So zeigt die Bande bei  $1724\text{ cm}^{-1}$  eine Schulter bei etwa  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Das  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** zeigt zwei Dubletts, die zu den Protonen an den Positionen 9 und 12 (bei 7.97 ppm) sowie 10 und 11 (bei 7.09 ppm) gehören. Beide Signale zeigen einen auffallenden Dacheffekt. Die Signale der Protonen an den Phenylresten sind bei 7.48, 7.50 und 7.60 ppm als sich überlagernde Multipletts erkennbar. Das verbreiterte Singulett bei 8.75 ppm gehört zu den beiden Protonen an den Positionen 3 und 6.

Im Gegensatz zum Einfach-Diels-Alder-Addukt zeigt das  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** durch die höhere Symmetrie weniger Signale. Die Kohlenstoffatome der beiden Phenylreste zeigen Signale bei 111.0, 114.7 und 117.8 ppm. Auch hier spalten die Signale der Kohlenstoffatome des Kerns, die direkt an die Phenylurazolsysteme grenzen zu 143.1 und 143.3 ppm auf. Die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome gehen im Rauschen unter.

Im **Massenspektrum** zeigt sich nach der Abspaltung des 1-Hexylheptylrestes die nacheinander erfolgende zweifache Abspaltung von Phenylisocyanat und Kohlendioxid. Es

tritt 1,2,7,8-Tetraazacoronon-4,5-dicarbonsäure-4,5-imid als recht stabile Verbindung in Erscheinung.

#### 3.4.2.2.4 Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (10) mit Dehydrobenzol

Die Reaktion von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) mit Dehydrobenzol erfolgt analog zu Abschnitt 3.4.1.4 (Seite 30). Dazu wird Anthranilsäure mit Isopentylnitrit diazotiert, woraufhin nach Abspaltung von Stickstoff und Decarboxylierung Dehydrobenzol entsteht, was in-situ mit dem Perylenimid reagiert. Trotz der besseren Dieneigenschaften gegenüber den Perylenbisimiden entstehen auch hier viele Nebenprodukte durch Azokupplung des intermediär entstehenden Diazoniumions.

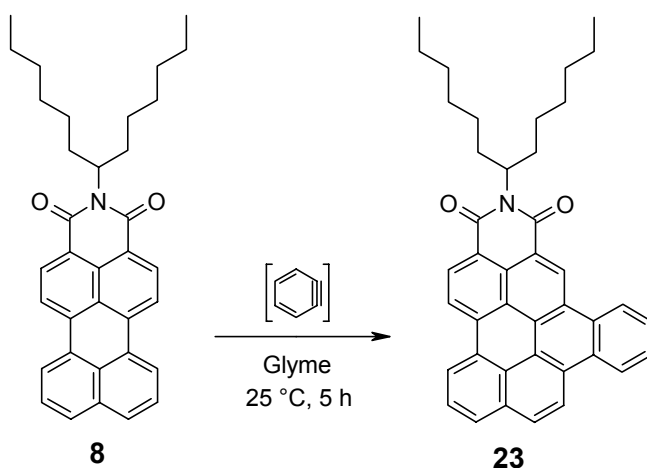
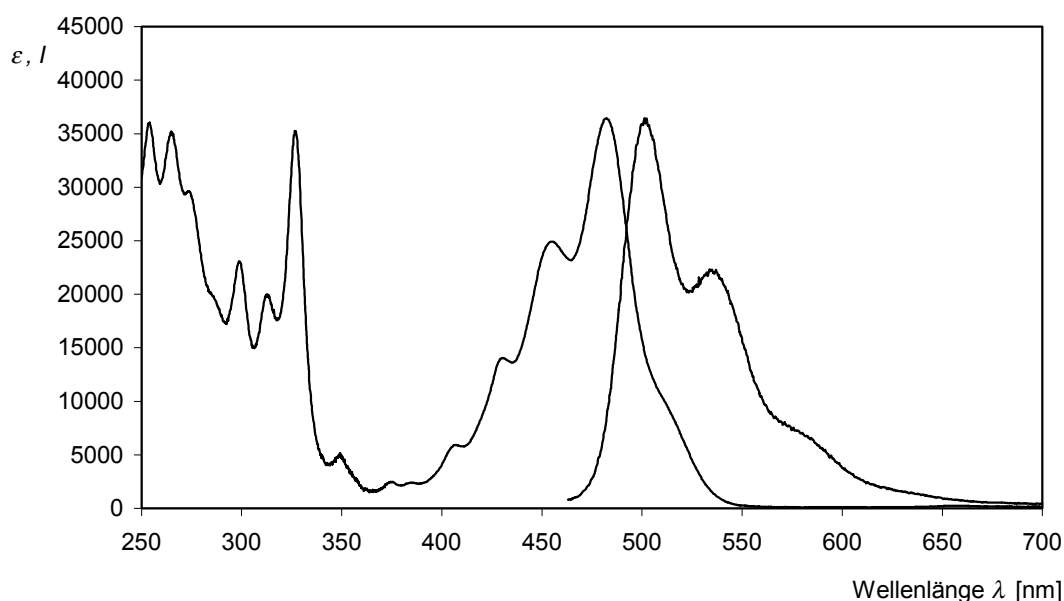


Abb. 37: Darstellung von Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7-dicarbonsäure-6,7-(1-hexylheptylimid) (**23**)

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt kaum Ähnlichkeit zu Spektren von Perylenmonoimiden. Es fällt die starke Strukturierung der längstwelligsten Banden auf. Die Maxima liegen bei 409, 432, 456 und 484 nm. Eine Schulter tritt bei 512 nm auf. Im kürzerwelligsten Bereich sind deutlich strukturierte Banden sichtbar, die ähnlich wie beim Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7,12,13-tetracarbonsäure-6,7:12,13-bis-(1-hexylheptylimid) (**23**) (Abschnitt 3.4.1.4, Seite 30) auf eine weitgehende Entkoppelung des neu hinzugefügten Benzolrings vom Perylensystem schließen lassen.



**Abb. 38:** UV/Vis- und korrigiertes Fluoreszenzspektrum von Naphtho[1,2,3,4-g]perylene-6,7-dicarbonsäure-6,7-(1-hexylheptylimid) (23)

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt die für Perylenbisimide typische Struktur mit mehreren Banden bei 503, 537 und 585 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 100 %.

Im **IR-Spektrum** sind die Banden der Carbonylgruppen etwas zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** tritt durch den asymmetrischen Bau der Verbindung kein AA'BB'-Spinsystem auf.

Ebenso treten durch die fehlende Symmetrie bedingt im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** viele Signale auf.

### 3.4.2.3 Clar-Reaktionen mit Perylenlactamimiden

Perylenlactamimide stellen interessante Ausgangsmaterialien für eine Kernerweiterung dar. Einerseits sind sie durch die Lactamgruppe elektronenreicher, was Diels-Alder-Reaktionen begünstigt, andererseits absorbieren sie längerwellig als die Perylenbisimide, wodurch der Weg zu NIR-aktiven (Fluoreszenz-)Farbstoffen durch Clar-Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion sehr verlockend erscheint.

Leider ergibt aber gerade diese Reaktion sehr schwerlösliche Produkte, so dass eine Reinigung kaum möglich ist. Besser lösliche aliphatisch substituierte Perylenlactamimide sind

in präparativ sinnvollen Mengen nicht zugänglich, daher müssen die schlechten Löslicheitseigenschaften im Vergleich zu den Perylenbisimiden in Kauf genommen werden.

Ein weiteres Problem stellt die höhere Reaktivität der Lactamgruppe verglichen mit Imidgruppen dar. Dadurch entsteht bei den Reaktionen vor allem mit Maleinsäureanhydrid und Dehydrobenzol eine Vielzahl an Produkten, was auch hier eine Reinigung vereitelt.

## 3.5 Bichromophore Perylenfarbstoffe

### 3.5.1 Darstellung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24)

Der durch Excitoneneffekte stark erhöhte Extinktionskoeffizient von etwa  $96000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24) macht diesen bichromophoren Perylenfarbstoff sehr interessant. Für die Synthese von Quaterrylenbisimiden ist diese Verbindung sehr wertvoll (vgl. Abschnitt 3.6, Seite 51). Nach Lit.<sup>69</sup> lässt er sich nach dem im folgenden Schema oben dargestellten Weg aus dem Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-bis-(1-hexylheptylimid) (10) durch Bromierung und darauffolgender Kupplung mit Nickel synthetisieren:

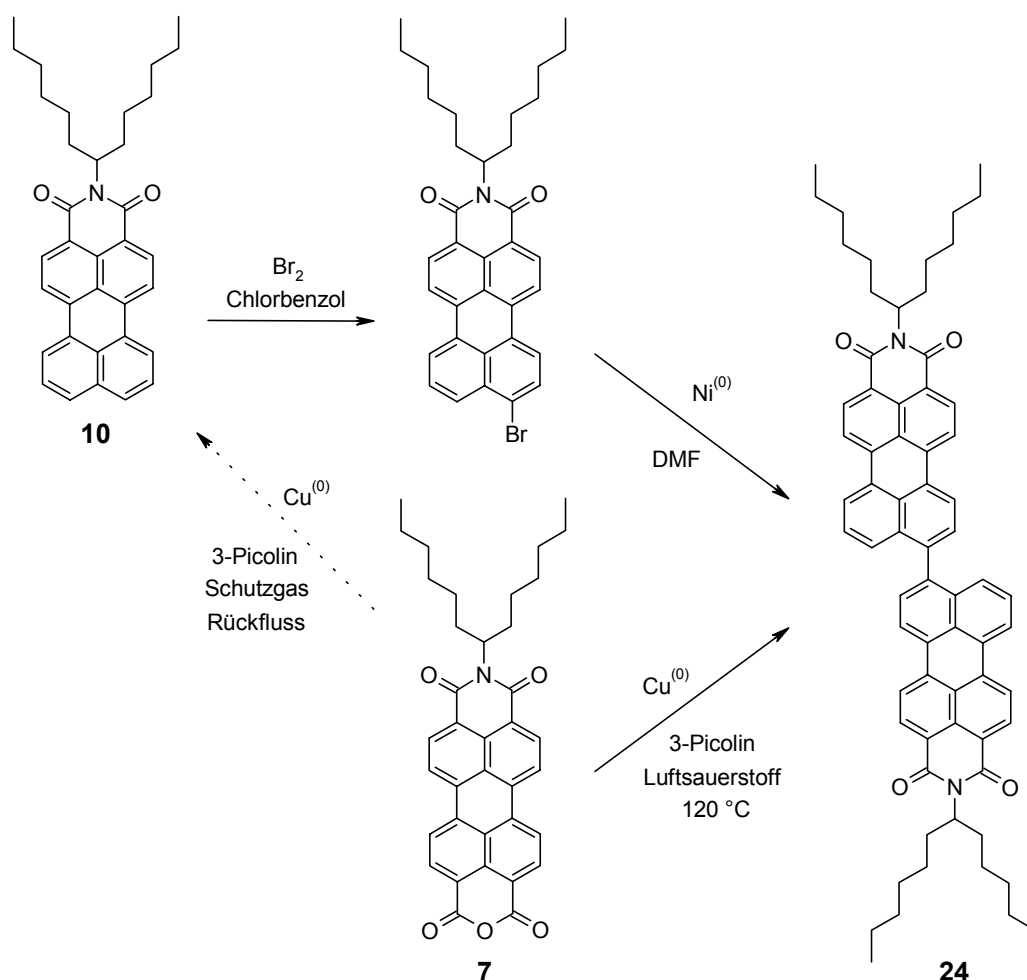


Abb. 39: Darstellungsmöglichkeiten von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24)

Dieser Weg ist sehr mühsam und ergibt schlechte Ausbeuten. In dieser Arbeit konnte eine direkte Synthese aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7) erfolgreich durchgeführt werden. Die Reaktion von (7) mit Kupferpulver in

3-Picolin führt bei Arbeiten unter Schutzgas und Rückfluß zur stufenweisen Decarboxylierung des Anhydridrings.<sup>59</sup> Bei niedrigeren Temperaturen wie 120 °C und ohne Schutzgasatmosphäre erfolgt allerdings die Kupplung zum Bichromophor in Ausbeuten von bis zu 35 %. Diese Reaktion ist problemlos auch in größerem Maßstab durchführbar und macht damit 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen zugänglich.

Im **UV/Vis-Spektrum** zeigt sich eine Bande bei 525 nm mit zwei Schultern bei 474 und 500 nm. Die längstwellige Bande ist gegenüber dem Monochromophor erhöht.

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt ein Maximum bei 592 nm mit einer Schulter bei 617 nm. Bemerkenswert ist der große Stokes-Shift von 67 nm.

Das **IR-Spektrum** unterscheidet sich kaum von dem des Monochromophors.

Im **<sup>1</sup>H NMR-Spektrum** überlagern sich zum Teil die Signale der Protonen an den Perylenkernen, so dass eine sichere Zuordnung schwer möglich ist.

Neben dem typischen Fragmentierungsmuster der Perylenfarbstoffe ist im **Massenspektrum** noch der Zerfall in zwei Perylenmonoimide durch den Peak bei  $m/z = 321$  erkennbar.

### **3.5.2 Clar-Reaktion von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion**

Die Clar-Reaktion von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in zehnfachem Überschuss (wie bei den Perylenbisimiden, vgl. Abschnitte 3.4.1.1 und 3.4.2.1, Seite 23 bzw. 32) führt zu einer großen Vielfalt an Produkten. Ähnlich wie Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (Abschnitt 3.4.2.2.3, Seite 40) zeigt 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) verbesserte Dieneigenschaften. Bei Ersterem kann durch einen großen Dienophilüberschuss maximal das zweifach-Diels-Alder-Addukt erhalten werden. Beim Bichromophor treten schon bei einfacher Reaktion zwei Stellungsisomere auf. Die zweifache Clar-Reaktion führt bereits zu drei stellungsisomeren Produkten. Die daraus resultierenden massiven Trennprobleme machen eine Isolation der einzelnen Produkte außerordentlich schwierig. Bei vorsichtiger Reaktionsführung und Zugabe von maximal zwei Äquivalenten Dienophil



können die beiden isomeren Mono-Diels-Alder-Addukte **25** und **26** in vertretbarer Ausbeute erhalten werden. Allerdings lassen sie sich nicht voneinander trennen.

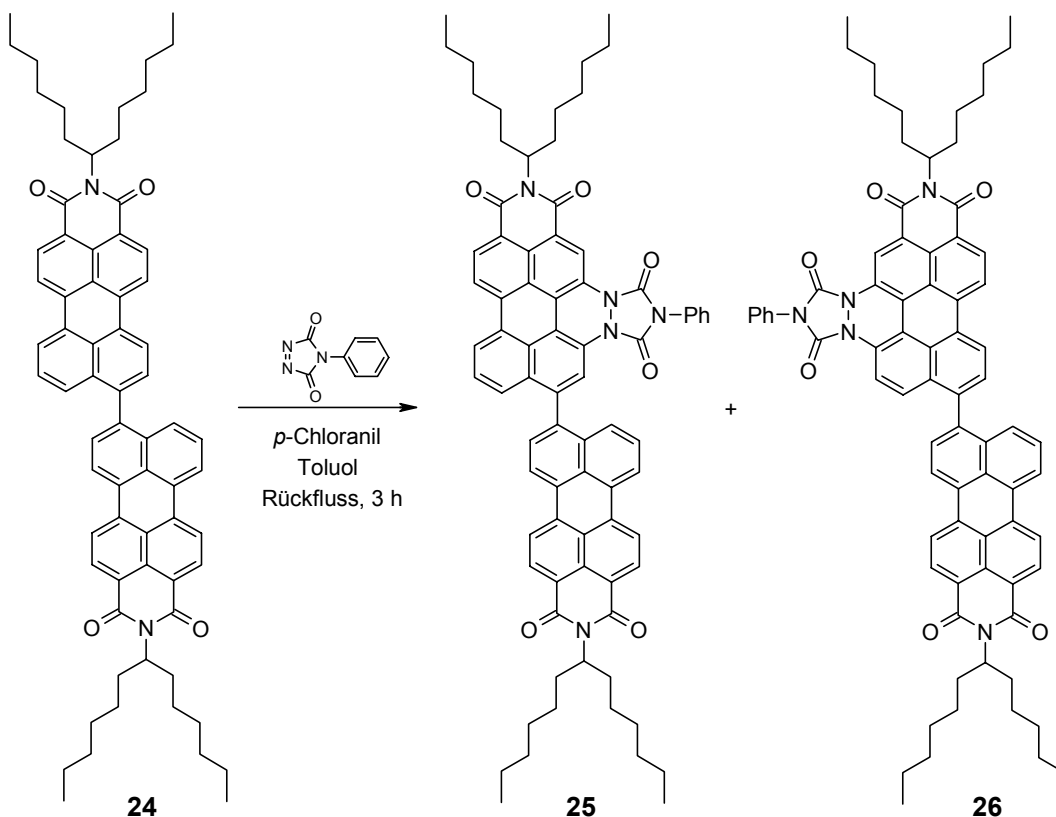


Abb. 40: Clar-Reaktion von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

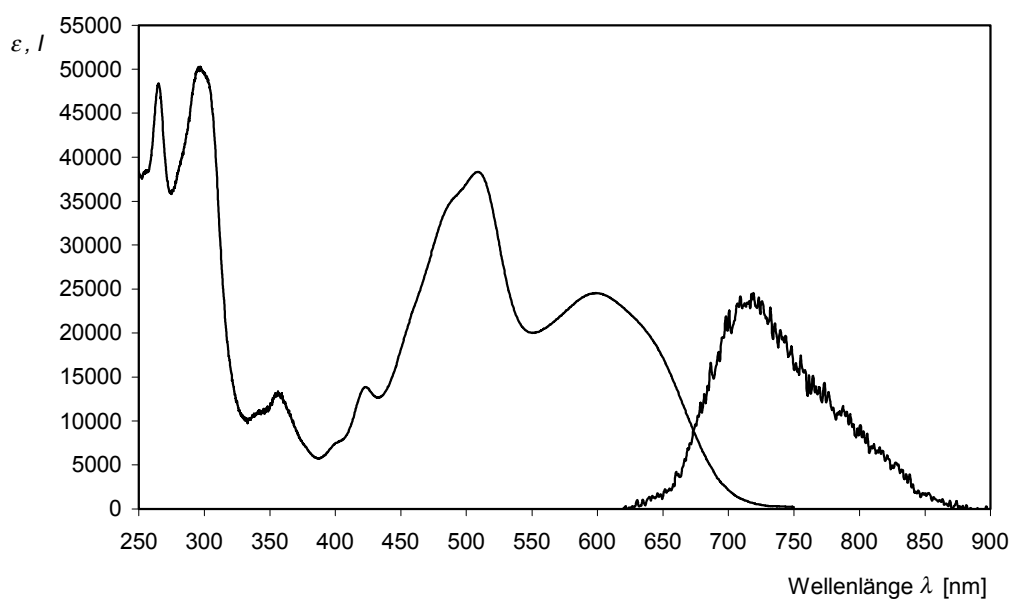


Abb. 41: UV-Vis- und Fluoreszenzspektrum des Gemischs aus 8- und 9-[Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-yl]-11,12-diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (25 bzw. 26)

Das **UV/Vis-Spektrum** erstreckt sich fast über den gesamten sichtbaren Bereich. Daraus resultieren violettstichige, graue Lösungen. Es zeigt sich eine dem Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) entsprechende Bande bei 488 und 508 nm sowie eine dem 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**21**) entsprechende breite Bande bei 598 nm mit einer Schulter bei 634 nm.

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt eine Bande bei 715 nm. Dabei spielt es keine Rolle bei welcher Absorptionsbande man einstrahlt. Es wird also die Energie komplett übertragen, so dass nur die längstwellige Fluoreszenz auftritt.

Im **IR-Spektrum** treten die Banden für das Fünfring-Imid bei 1767 und 1721  $\text{cm}^{-1}$  hinzu. Die Banden der Sechring-Imide sind geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Das  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** zeigt im aromatischen Bereich durch die beiden isomeren Verbindungen eine große Vielzahl an Signalen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Dadurch, dass die beiden Chromophore nicht identisch sind, ergeben sich für die Protonen an den Kohlenstoffatomen der 1-Hexylheptylreste, die direkt an die Imid-Stickstoffatome gebunden sind verschiedene Verschiebungen von 5.14 und 5.23 ppm. Die direkt benachbarten diastereotopen Protonen erzeugen neben dem Signal bei 1.90 ppm zwei weitere Signale bei 2.20 und 2.28 ppm.

Das  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** ist speziell im aromatischen Bereich durch die Mischung zweier Isomere sehr komplex. Bei 163.5, 164.4 und 165.4 ppm sind Signale der Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen zu erkennen. Die Signale bei 112.3, 115.6 und 117.5 gehören zu den Kohlenstoffatomen des Phenylrestes. Dadurch, dass die beiden Chromophore nicht identisch sind, ergeben sich auch zwei Signale bei 54.9 und 55.2 ppm der direkt an die Imidstickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der 1-Hexylheptylreste.

Im **Massenspektrum** werden zunächst nach und nach die beiden 1-Hexylheptylreste (Peaks bei  $m/z = 996$  und  $814$ ) abgespalten. Daraufhin erfolgt die Abspaltung von Phenylisocyanat und Kohlendioxid ( $m/z = 667$ ).

### 3.6 Ein neuer Weg zu Quaterrylenbisimiden

Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-imide lassen sich durch Alkalischmelzen bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu Perylenbisimiden umsetzen.<sup>2,70,71</sup>

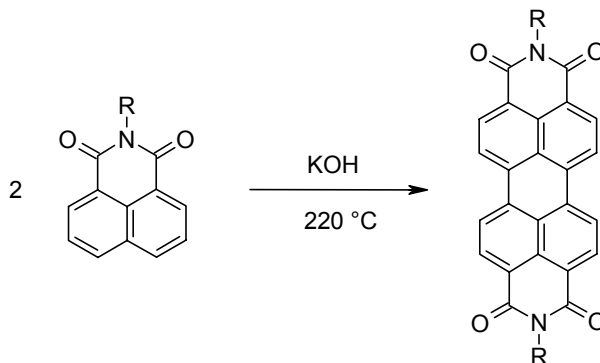


Abb. 42: Darstellung von Perylenbisimiden

Über diesen Weg erfolgt auch die großtechnische Herstellung von Perylenpigmenten, wie z.B. C.I. Pigment Violet 29 (C.I. 71129, Abb. 42: R = H) und C.I. Pigment Red 179 (C.I. 71130, Abb. 42: R = Me).

Eine einfache Übertragung dieser Reaktion auf die Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide ist leider nicht möglich. So sind dazu erheblich höhere Temperaturen (290 bis 350 °C) nötig, und man kann Quaterrylenbisimide lediglich in Ausbeuten von etwa 4 % erhalten.<sup>72</sup>

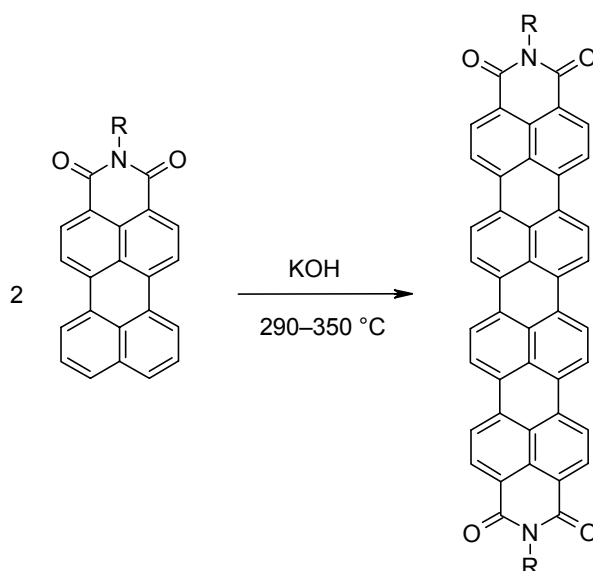


Abb. 43: Darstellung von Quaterrylenbisimiden über Alkalischmelze<sup>72</sup>

Ein anderer Weg wurde von H. Quante und K. Müllen publiziert:<sup>73</sup> Zunächst werden Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide ähnlich wie bei der Darstellung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-

dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (Abschnitt 3.5.1, Seite 47) bromiert und unter Nickel(0)-Katalyse mit dem hochtoxischen  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ -Komplex zum Bichromophor gekuppelt. Anschließend wird mit Kaliumhydroxid in Ethanol unter oxidierenden Bedingungen zum Quaterrylenbisimid umgesetzt. Die dort beschriebenen guten Ausbeuten konnten nicht bestätigt werden.<sup>74</sup>

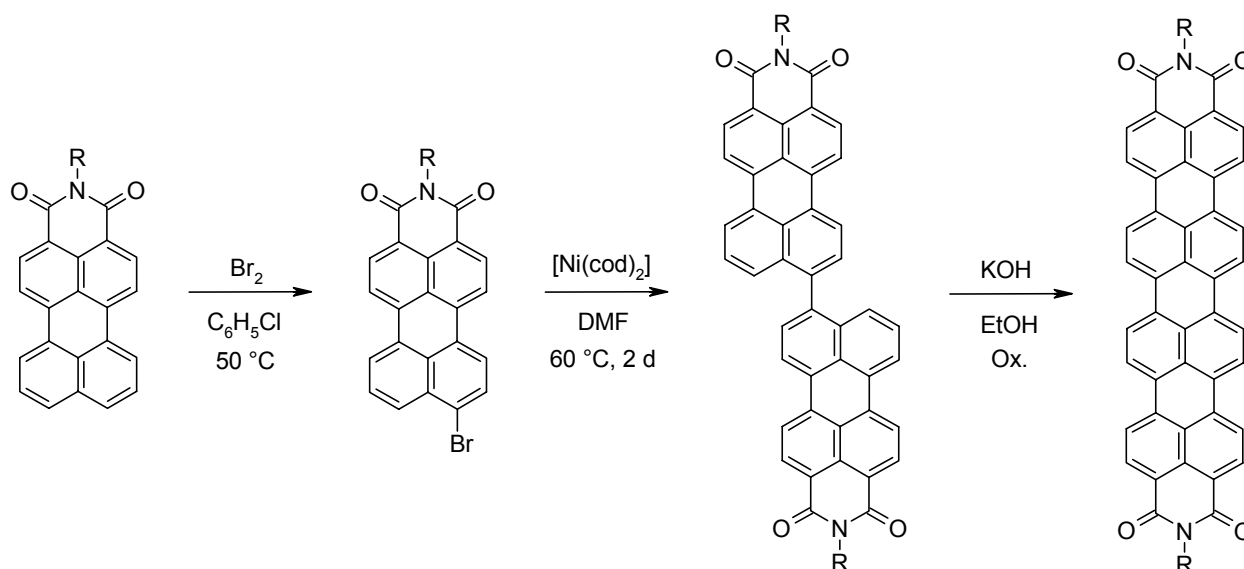


Abb. 44: Darstellung von Quaterrylenbisimid nach Quante und Müllen<sup>73</sup>

Die Darstellung von Perylenbisimiden ausgehend von Naphthalinimiden sollte mit stärkeren, nichtnucleophilen Basen auch unter milderen Bedingungen ablaufen. So liefert die Umsetzung von Naphthalinimiden mit Kalium-*tert*-butylat und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in Diglyme in nahezu quantitativer Ausbeute Perylenbisimide.<sup>75</sup>

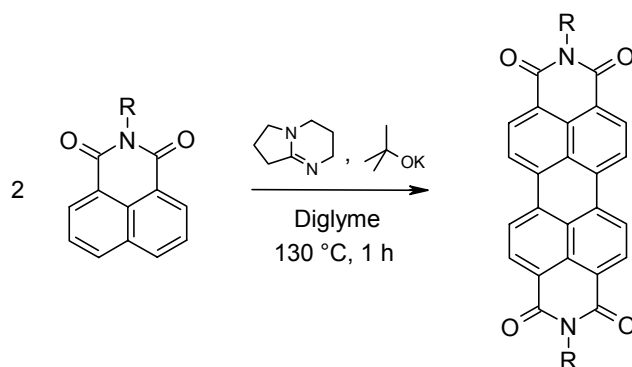
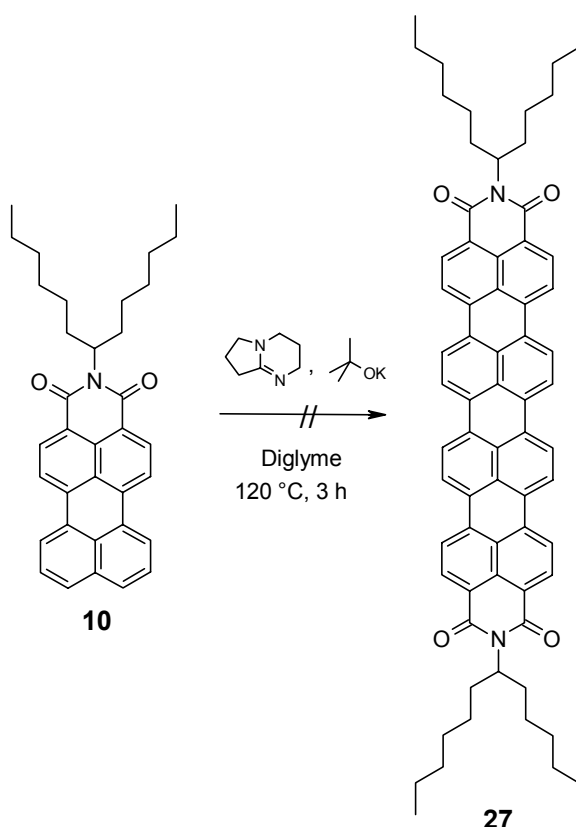


Abb. 45: Darstellung von Perylenbisimiden unter milden Bedingungen

### 3.6.1 Versuch der direkten Kupplung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-bis-(1-hexylheptylimid) (10) zu Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27)

Die direkte Kupplung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (10) mit Kalium-*tert*-butylat und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in Diglyme unter Stickstoffatmosphäre führt nicht zum gewünschten türkisblauen Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27), sondern zu einer Vielzahl an braun-roten, schwerlöslichen Zersetzungsprodukten.



**Abb. 46:** Versuch der direkten Kupplung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-bis-(1-hexylheptylimid) (10) zu Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27)

Es ist keine türkisblaue Bande im Dünnschichtchromatogramm von Chloroformextrakten nachweisbar, die auf die Entstehung von Quaterrylenbisimiden hinweisen würde. Auf diesem Wege lässt sich Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27) offensichtlich nicht darstellen.

### 3.6.2 Cyclisierung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24) zu Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27)<sup>76</sup>

Die Cyclisierung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24) erfolgt unter den selben Versuchsbedingungen wie im vorhergehenden Abschnitt mit Kalium-*tert*-butylat und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in Diglyme unter Stickstoffatmosphäre in hohen Ausbeuten. Damit ist die Darstellung von bis jetzt nur sehr schwer zugänglichen Quaterrylenbisimiden in präparativ guten Ausbeuten möglich. Des Weiteren werden jetzt mit der Verfügbarkeit dieser Verbindung auch weitergehende Untersuchungen und Synthesen möglich.

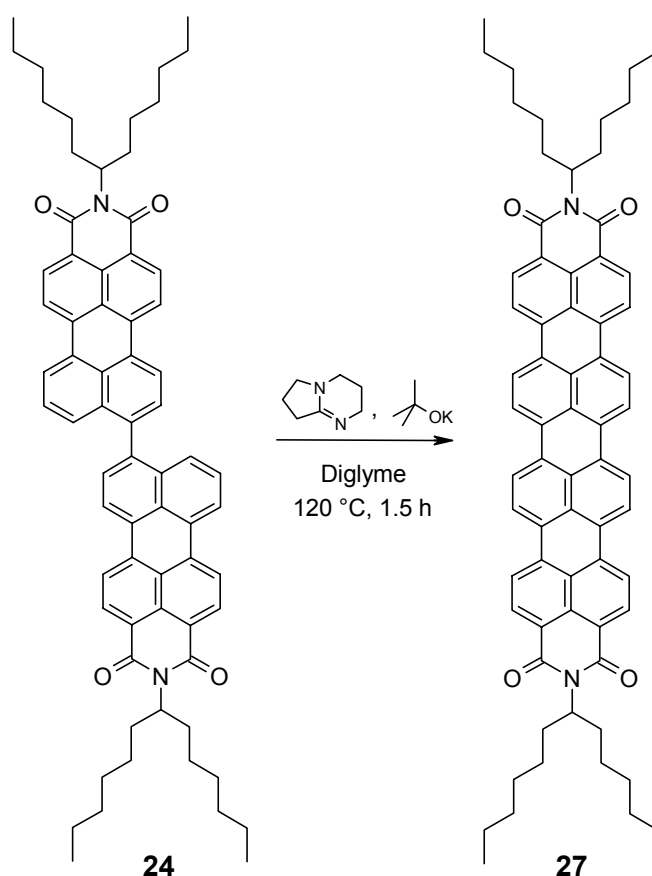


Abb. 47: Cyclisierung zu Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27)

Im **UV/Vis-Spektrum** von **27** fällt der außerordentlich hohe Extinktionskoeffizient von  $129\,000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  auf. Die Absorption hat eine zu den Perylenfarbstoffen ähnliche Strukturierung, allerdings sind die Banden etwas verbreitert. Das Maximum liegt bei 764 nm mit zwei Schultern bei 635 und 695 nm.

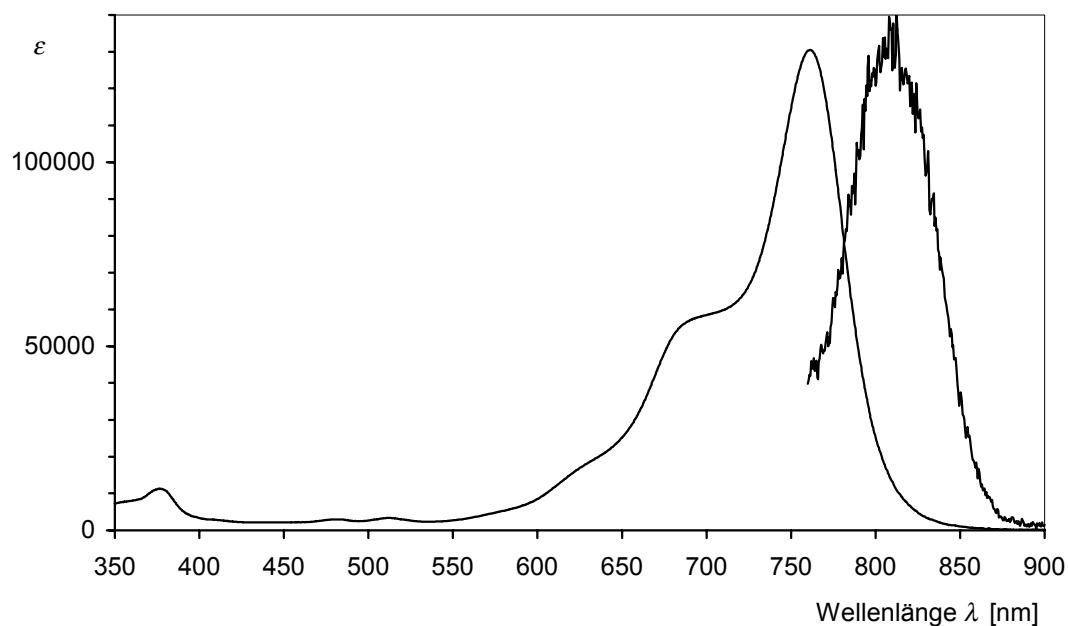


Abb. 48: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27)

Das **Fluoreszenzspektrum** zeigt eine Bande bei 810 nm, wobei weiter in den NIR-Bereich reichende Banden zu erwarten sind, die aber mit dem vorhandenen Spektrometer nicht mehr detektiert werden können.

Das **IR-Spektrum** ähnelt stark dem von Perylenbisimiden. Die Banden sind lediglich etwas verschoben.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** ergeben sich verglichen mit der Literatur<sup>72</sup> Abweichungen im tiefen Feld. Dort wurde das Spektrum in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 115 °C aufgenommen. Hier erfolgte die Messung in Chloroform und bei Raumtemperatur. Es ergeben sich breite Multipletts bei 7.59, 7.95 und 8.27 ppm (statt den Signalen zwischen 8.45 bis 8.60 ppm wie in Lit.<sup>72</sup> beschrieben). Diese Abweichungen lassen sich durch Lösungsmittelleffekte erklären.

### 3.7 Gezielte Abbaureaktionen

Wie in Abschnitt 3.1.3.2 (Seite 9) beschrieben ist es möglich, durch das Einführen von  $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen in die Bay-Regionen der Perylenfarbstoffe erhebliche bathochrome Verschiebungen der Absorptionen bis in den NIR-Bereich zu erzielen. Durch Verwendung von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion als Heterodienophil können derartige Substanzen elegant mit einer Clar-Reaktion in einem Schritt dargestellt werden (Abschnitt 3.4.1.1, Seite 23). Allerdings entsteht so ein Phenylurazolsystem, in dem durch die elektronenziehende Wirkung der direkt benachbarten Carbonylgruppen die Donorwirkung herabgesetzt wird. Farbstoffe ohne derart abgeschwächte Donoren sollten noch weiter bathochrom verschoben absorbieren. Der Versuch, eine Decarboxylierung analog zu den Benzo[ghi]-perylenderivaten mit Kupfer in 3-Picolin (Abschnitt 3.4.1.1, Seite 23) oder eine Hydrolyse mit Basen<sup>63</sup> zu erreichen, führte zur vollständigen Zerstörung der Farbstoffe.

#### 3.7.1 Darstellung von 11,12-Diazabenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28)

Das Phenylurazolsystem kann oxidativ teilweise abgebaut werden. Mit Distickstofftetroxid in Dichlormethan unter Zusatz von Methansulfonsäure erhält man in quantitativer Ausbeute 11,12-Diazabenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28).

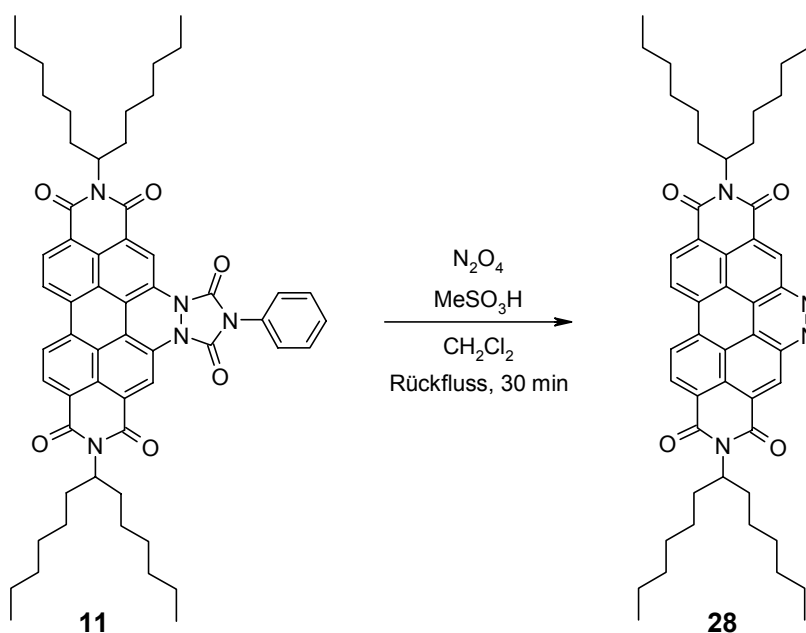


Abb. 49: Abbau des Phenylurazolsystems mit Distickstofftetroxid



Für diese Reaktion werden sowohl Distickstofftetroxid, als auch Methansulfonsäure benötigt. Dabei tritt trotz Verwendung dieses Nitrierungsreagens (siehe auch Abschnitt 3.8, Seite 71) keine Nitrierung am Perylenkern auf. Dieser Befund lässt sich durch die gegebenen sterischen Bedingungen erklären: Nitrogruppen lassen sich nur unter erheblicher Verdrillung des Perylensystems in die Bay-Positionen einführen. So steigt der Torsionswinkel bis auf über  $17^\circ$  bei zweifacher Nitrierung an<sup>57</sup>. Sogar das unsubstituierte Perylen zeigt eine gewisse Nichtplanarität, die durch die Wasserstoffatome an den Positionen 1, 12 sowie 6 und 7 hervorgerufen wird. Bei Benzo[ghi]perylensystemen hingegen fehlt dieser Einfluss auf einer Seite des Moleküls, wodurch eine planare Struktur möglich wird (eine Bay-Region, auch S<sub>3</sub>-Strukturelement genannt, reicht für ein Abweichen von der Planarität nicht aus)<sup>77</sup>. Da die Flexibilität derartiger Systeme durch den zusätzlichen Ring stark eingeschränkt ist, wird eine Substitution unter diesen milden Bedingungen in der verbleibenden Bay unmöglich. Eine vergleichbare Situation ist bei der Nitrierung von Benzo[ghi]perylenbisimiden (Abschnitt 3.8.2.1, Seite 77) zu finden.

Der Reaktionsverlauf ist hervorragend mittels Dünnschichtchromatographie zu beobachten. Bereits nach wenigen Minuten zeigt sich neben der grünen Bande des Edukts eine langsamer laufende gelbe Bande. Überschüssiges Distickstofftetroxid sowie Methansulfonsäure lässt sich bequem durch mehrfaches Extrahieren mit Wasser entfernen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Säulenchromatographie erhält man das Produkt 11,12-Diaza-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) als leuchtend gelben Farbstoff in quantitativer Ausbeute.

Diese Verbindung entsteht auch in geringer Menge bei der Herstellung des Edukts 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) über die Clar-Reaktion mit dem in-situ aus 4-Phenylurazol und Bleitetraacetat erzeugtem Dienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion.<sup>65</sup> Leider entstehen bei dieser Reaktion sehr viele Nebenprodukte, sodass zwar ein Nachweis über Dünnschichtchromatographie möglich ist, eine Isolierung und Reinigung aber fehlschlägt.

Im **UV/Vis-Spektrum** zeigt sich die für Perylenfarbstoffe typische Strukturierung bei 378 nm, 398 nm, 422 nm und 449 nm (in Chloroform). Verglichen mit Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**14**) (388 nm, 413 nm, 439 nm und 468 nm) sind die vier längstwelligen Banden etwas hypsochrom verschoben sowie schmaler. Erwartungsgemäß zeigt dieser Farbstoff nur sehr geringe Solvatochromie. Allerdings fällt der

Extinktionskoeffizient mit zunehmender Lösungsmittelpolarität von 59000 (Cyclohexan) über 53470 (Chloroform) bis auf 47660  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Ethanol) ab.

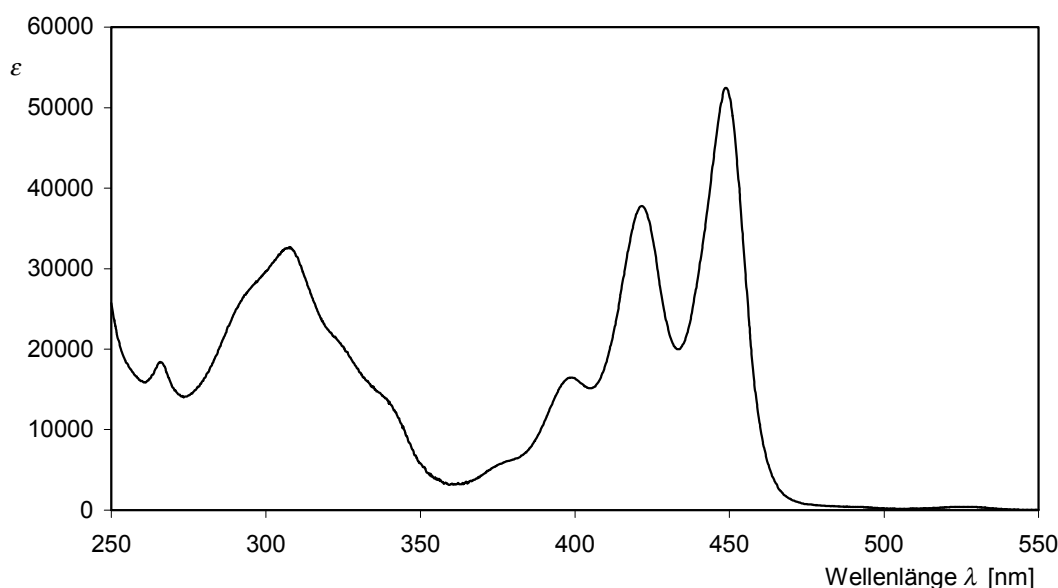


Abb. 50: UV/Vis-Spektrum von 11,12-Diazabenz[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) in Chloroform

In Standard-Lösungsmitteln ist keine **Fluoreszenz** nachzuweisen. Allerdings tritt bei Zugabe von starken Säuren eine gelbgrüne Fluoreszenz auf. Die Ergebnisse finden sich im folgenden Abschnitt (3.7.1.1, Seite 59).

Die Diazogruppe zeigt im **IR-Spektrum** bei  $1323\text{ cm}^{-1}$  einen für derartige Gruppierungen sehr niedrigen Wert, da sie in ein aromatisches System fest eingebunden ist.

Das  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** enthält im tiefen Feld die drei Signale der Protonen am Perylenkern. Hier zeigen sich ein scharfes und ein breites Dublett sowie ein breites Singulett mit jeweils gleicher Intensität (2 H). Es fehlt naturgemäß das im Spektrum vom analogen Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**14**) vorhandene Singulett der Protonen an den 11- und 12-Positionen. Des weiteren sind die verbleibenden Signale des aromatischen Kerns etwas nach tiefem Feld verschoben.

Neben den Signalen der 1-Hexylheptylreste sind im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** durch den symmetrischen Aufbau des Moleküls nur wenige Signale im Aromatenbereich zu finden. Aus dem Rahmen fällt das Signal bei 145.4 ppm, was den Kohlenstoffatomen direkt an der Diazogruppe zuzuordnen ist.

Im **Massenspektrum** ist der typische Zerfall der Perylenfarbstoffe erkennbar. Eine Abspaltung der Diazogruppe ist nicht nachzuweisen. 11,12-Diazabenz[ghi]perylen-2,3,8,9-

tetracarbonsäure-2,3:8,9-bisimide treten auch als recht stabile Verbindungen in den Massenspektren von 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) bzw. -2,3:8,9-bis-(1-nonyldecylimid)-11,12-phenylimid (**17**) auf (vgl. Abschnitte 3.4.1.1.1 und 3.4.2.1.1, Seiten 24 bzw. 33).

### 3.7.1.1 Fluoreszenzeigenschaften von 11,12-Diazabeno[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) unter Zusatz starker Säuren

11,12-Diazabeno[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) zeigt in Chloroform und anderen Lösungsmitteln keine Fluoreszenz. Erst bei Zugabe von starken Säuren treten Fluoreszenzerscheinungen auf. Dabei steigt die Fluoreszenzquantenausbeute bei Zugabe von Trifluoressigsäure von 0 % (ohne Säurezugabe) bis auf 22 % an. So lässt sich eine Titrationskurve mit der Konzentration an Trifluoressigsäure gegen die Fluoreszenzquantenausbeute von 11,12-Diazabeno[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) in Chloroform aufnehmen:

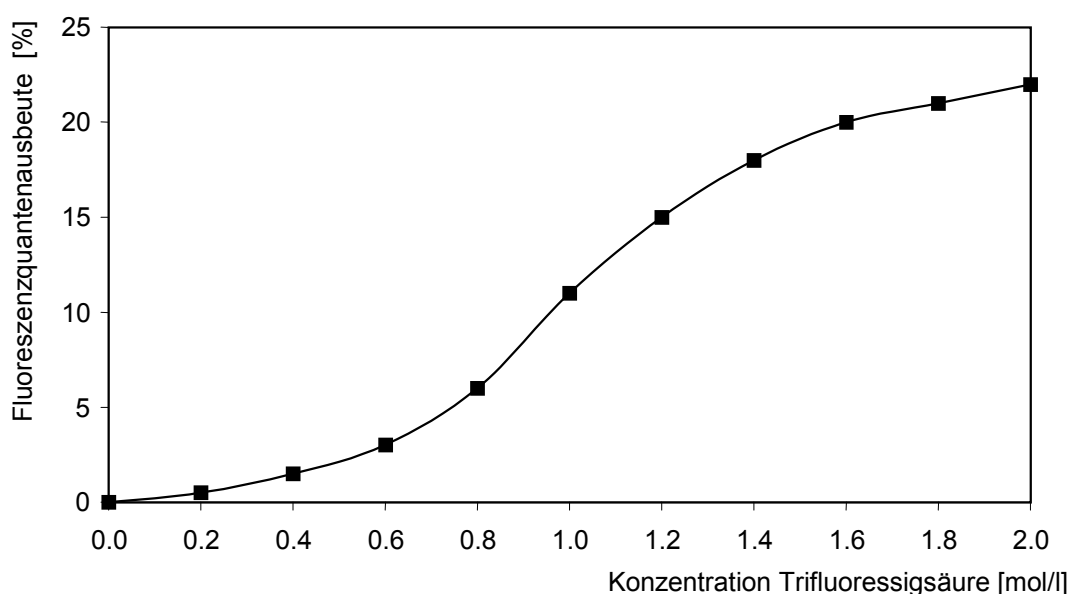


Abb. 51: Titrationskurve 11,12-Diazabeno[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) mit Trifluoressigsäure in Chloroform

Es liegt somit nahe, diesen Farbstoff hinsichtlich seiner Acidität zu untersuchen. L.P. Hammett<sup>78,79</sup> führte eine Reihe einfacher Säureindikatoren ein, die es ermöglicht, stärker konzentrierte Säurelösungen auch im nichtwässrigen Milieu zu bestimmen. Auf dieser Basis definierte er die  $H_0$ -Funktion. Einen Überblick über die Vielzahl an Arbeiten zu diesem

Thema gibt ein Review von R.A. Cox und K. Yates<sup>80</sup>. Es stellte sich heraus, dass Hammetts Aciditätsfunktion erstaunlich gut funktioniert<sup>80,81</sup>.

### 3.7.1.1.1 Die Hammett-Aciditätsfunktion $H_0$ <sup>82</sup>

Ausgangspunkt ist die Protonierung einer Indikatorbase B, deren Absorptionseigenschaften im nichtprotonierten Zustand deutlich verschieden vom protonierten Zustand sind. Für diesen Zweck sind verschieden substituierte Nitroaniline als sehr schwache Basen besonders gut geeignet. Es stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Die Basizität der Indikatorbase B wird durch die Acidität der konjugierten Säure  $\text{BH}^+$  ausgedrückt, indem der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten für die Rückreaktion ( $K_{\text{BH}^+}$ ) entsprechend Gleichung 1 angegeben wird:

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = -\lg \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{B}}}{a_{\text{BH}^+}} \quad (2)$$

Mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{B}}$  und  $f_{\text{BH}^+}$  lässt sich diese Gleichung zu

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = -\lg \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} + \lg \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}} \quad (3)$$

umformen. Hammett hat postuliert<sup>78</sup>, dass das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{B}} / f_{\text{BH}^+}$  nicht von der Natur des verwendeten Indikators abhängt, sondern einzig und allein eine Funktion des betreffenden Mediums ist. Damit lässt sich die Acidität eines Mediums durch die neue Größe

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \quad (4)$$

ausdrücken. Durch die Definition

$$H_0 = -\lg h_0 \quad (5)$$

und unter Berücksichtigung der Gleichung 3 gelangt man zum Ausdruck der Hammett-Aciditätsfunktion  $H_0$

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \lg \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}} \quad (6)$$

Die Messung der Protonierungsverhältnisse erfolgt spektralphotometrisch gemäß der aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz erhaltenen Beziehung

$$\frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}} = \frac{E_{\text{B}} - E}{E - E_{\text{S}}}, \quad (7)$$

wobei  $E_{\text{B}}$  die Extinktion der nicht protonierten Form und  $E_{\text{S}}$  die Extinktion der protonierten Form darstellt.

### 3.7.1.1.2 Bestimmung der Acidität von Trifluoressigsäure in Chloroform

Zunächst muss die Acidität verschiedener Mischungen von Trifluoressigsäure/Chloroform bestimmt werden. Dazu wird *p*-Nitroanilin als Indikatorbase verwendet. Es werden Lösungen von 0.0 mol/l bis 2.0 mol/l Trifluoressigsäure in Schritten von 0.2 mol/l mit jeweils konstanter Indikatorkonzentration hergestellt und gemessen. Dabei wird die Konzentration der Indikatorbase so gewählt, dass die Intensitäten der UV/Vis-Absorptionen gut im Messbereich des Spektrometers liegen. Eine Volumenkontraktion oder -expansion der Säurelösungen ist nicht feststellbar.

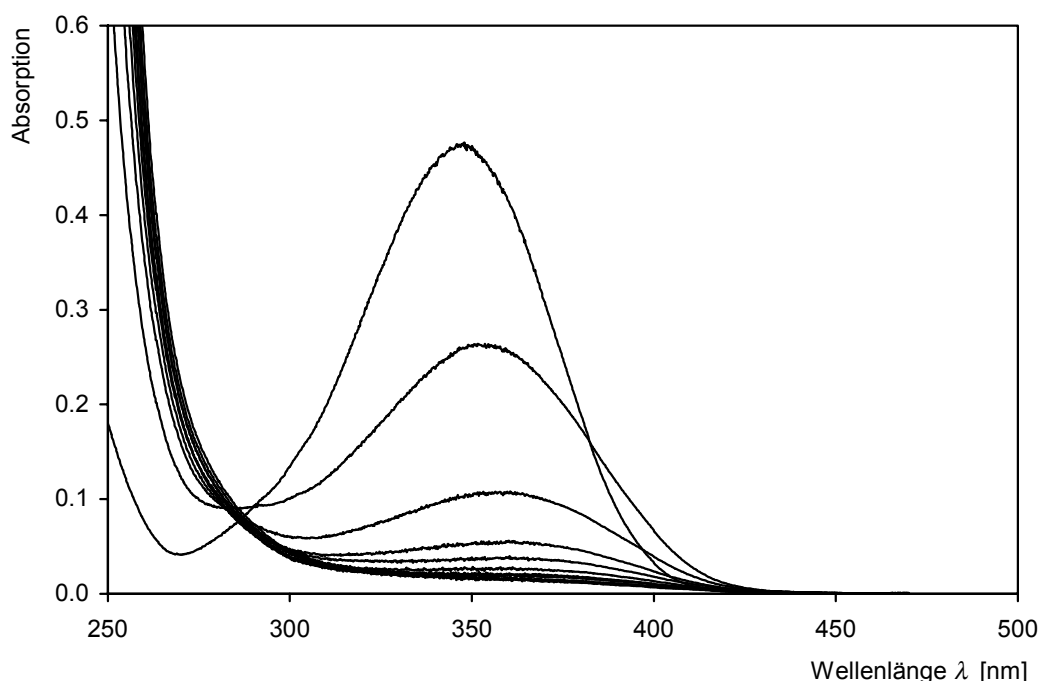


Abb. 52: UV/Vis-Spektren von oben nach unten (bei 350 nm): 0.0 mol/l, 0.2 mol/l, 0.4 mol/l, 0.6 mol/l bis 2.0 mol/l Trifluoressigsäure in Chloroform, gemessen mit *p*-Nitroanilin als Indikatorbase

Die Maxima der einzelnen Spektren wandern mit zunehmender Säurekonzentration zu höheren Wellenlängen, was durch Solvatochromieeffekte zu erklären ist. Deshalb ist auch der isosbestische Punkt bei etwa 290 nm nicht eindeutig festzulegen.

Aus diesen UV/Vis-Spektren ergeben sich folgende Extinktionen:

	Konzentration Trifluoressigsäure [mol/l]										
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
<b><math>E</math> bei <math>\lambda = 350</math> nm</b>	0.472	0.262	0.104	0.053	0.038	0.026	0.021	0.019	0.016	0.015	0.014

Der Extinktionswert bei 0.0 mol/l Trifluoressigsäure (nicht protoniert) wird als  $E_B$ , der bei 2.0 mol/l (voll protoniert) als  $E_S$  festgelegt. Der  $pK_{BH^+}$ -Wert von *p*-Nitroanilin wird als 0.99<sup>81,82</sup> angenommen. Aus diesen Werten können mit

$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \frac{E_B - E}{E - E_S} \quad (8)$$

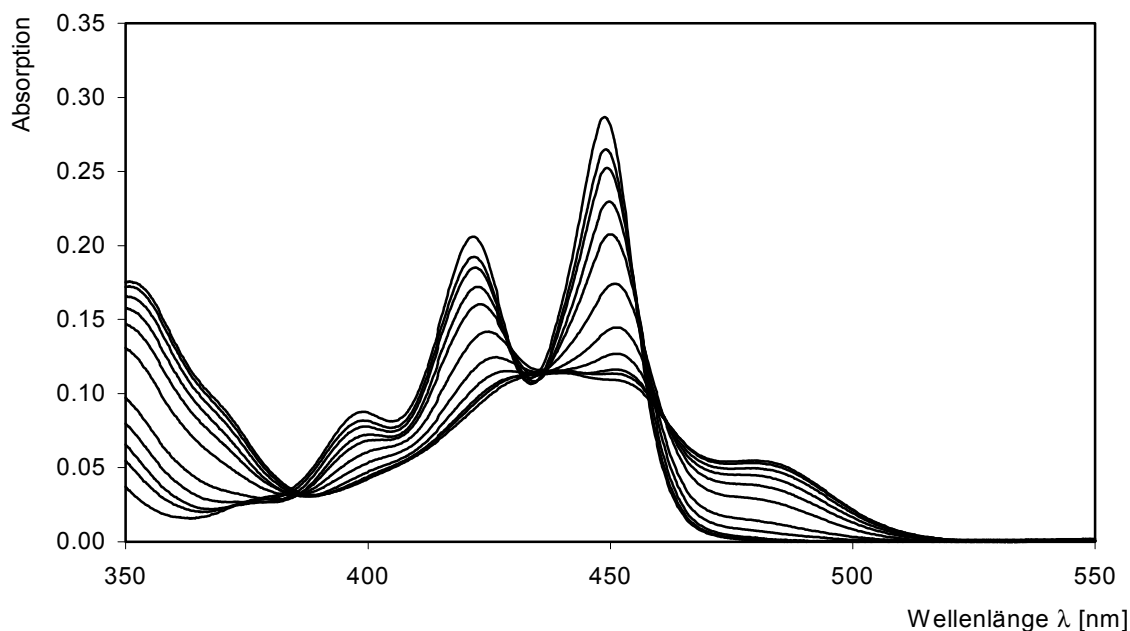
die Aciditäten der einzelnen Lösungen berechnet werden. Es ergeben sich folgende  $H_0$ -Werte:

	Konzentration Trifluoressigsäure [mol/l]								
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
<b><math>H_0</math> (TFAA)</b>	1.06	0.38	-0.03	-0.26	-0.58	-0.79	-0.91	-1.30	-1.43

### 3.7.1.1.3 Bestimmung des $pK_{BH^+}$ -Werts von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-

#### 2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28)

Mit den gleichen, im vorhergehenden Abschnitt untersuchten Trifluoressigsäure/Chloroform-Mischungen werden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren mit 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) aufgenommen. Auch hier wird auf eine adäquate Konzentration an Farbstoff geachtet.



**Abb. 53:** UV/Vis-Spektren von oben nach unten (bei 450 nm): 0.0 mol/l, 0.2 mol/l, 0.4 mol/l, 0.6 mol/l bis 2.0 mol/l Trifluoressigsäure in Chloroform, gemessen mit 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) als Indikatorbase

Ebenso wie bei den Messungen mit *p*-Nitroanilin sind auch hier die isosbestischen Punkte aufgrund von Solvatochromieeffekten nicht eindeutig.

Aus diesen UV/Vis-Spektren ergeben sich folgende Extinktionen:

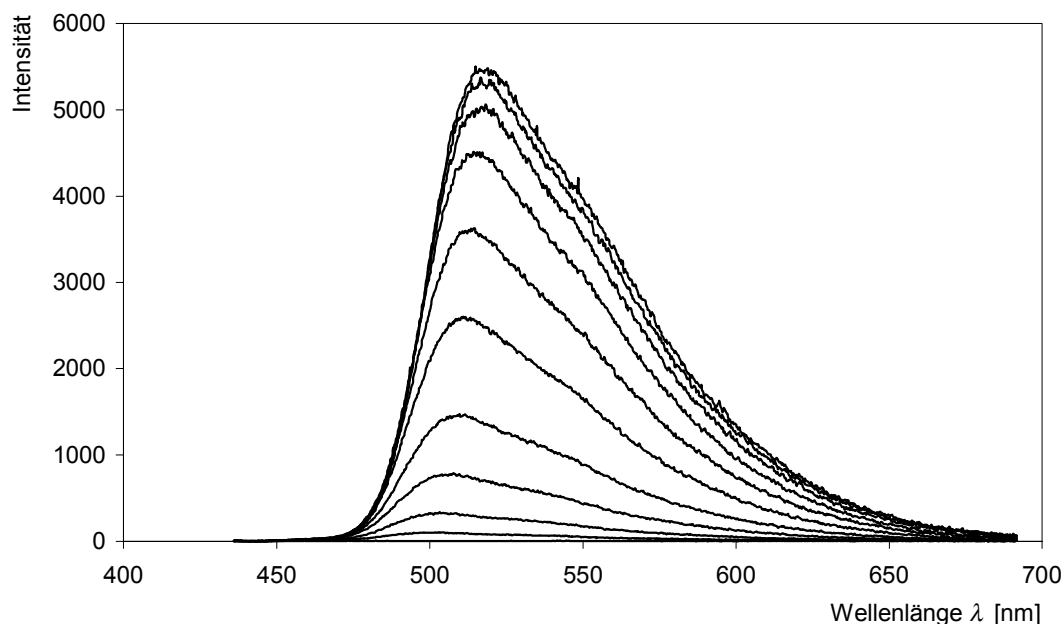
	Konzentration Trifluoressigsäure [mol/l]										
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
<i>E</i> bei $\lambda=400$ nm	0.087	0.082	0.078	0.072	0.068	0.061	0.053	0.047	0.044	0.043	0.042
<i>E</i> bei $\lambda=422$ nm	0.206	0.192	0.185	0.172	0.159	0.137	0.117	0.104	0.096	0.093	0.090
<i>E</i> bei $\lambda=450$ nm	0.281	0.262	0.251	0.229	0.208	0.173	0.144	0.126	0.116	0.114	0.109
<i>E</i> bei $\lambda=480$ nm	0.001	0.001	0.003	0.007	0.014	0.029	0.038	0.045	0.050	0.053	0.055

Aus den Extinktionen bei den einzelnen Wellenlängen werden mit der nach

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = H_0 + \lg \frac{E_{\text{B}} - E}{E - E_{\text{S}}} \quad (9)$$

umgeformten Gleichung 8 und den vorher bestimmten  $H_0$ -Werten  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Werte berechnet, wobei jeweils die Extinktionen bei 0.0 mol/l Trifluoressigsäure als  $E_{\text{B}}$  und die bei 2.0 mol/l Säure als  $E_{\text{S}}$  eingesetzt werden. Nach Bildung des Mittelwertes (Konzentrationsbereich: 0.8 mol/l bis 1.2 mol/l, die Bande bei 480 nm wird nicht mit einbezogen, ihre Intensität steigt mit Säurezugabe) ergibt sich ein  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Wert für 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) von  $-0.35$ .

Anhand der Fluoreszenzspektren soll untersucht werden, ob eine Berechnung des  $pK_{\text{BH}^+}$  - Wertes auch mittels der Fluoreszenzintensitäten möglich ist.



**Abb. 54:** Korrigierte Fluoreszenzspektren von oben nach unten: 2.0 mol/l, 1.8 mol/l, 1.6 mol/l, 1.4 mol/l, 1.2 mol/l bis 0.0 mol/l Trifluoressigsäure in Chloroform, gemessen mit 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) als Indikator

Wie bereits bei den vorangegangenen Messungen ist auch hier ein durch Solvatochromieeffekte bedingtes Wandern der Banden zu erkennen.

Aus den Spektren ergeben sich folgende Intensitäten:

	Konzentration Trifluoressigsäure [mol/l]										
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
<b>I bei <math>\lambda=515</math> nm</b>	3.454	74.86	259.4	727.1	1420	2554	3575	4486	4986	5261	5501
<b>I bei <math>\lambda=535</math> nm</b>	3.009	66.83	233.6	573.6	1116	2030	2920	3721	4251	4523	4815

Zur Berechnung des  $pK_{\text{BH}^+}$  - Wertes wird Gleichung 9 umgeformt:

$$pK_{\text{BH}^+} = H_0 + \lg \frac{I_{\text{B}} - I}{I - I_{\text{S}}} \quad (10)$$

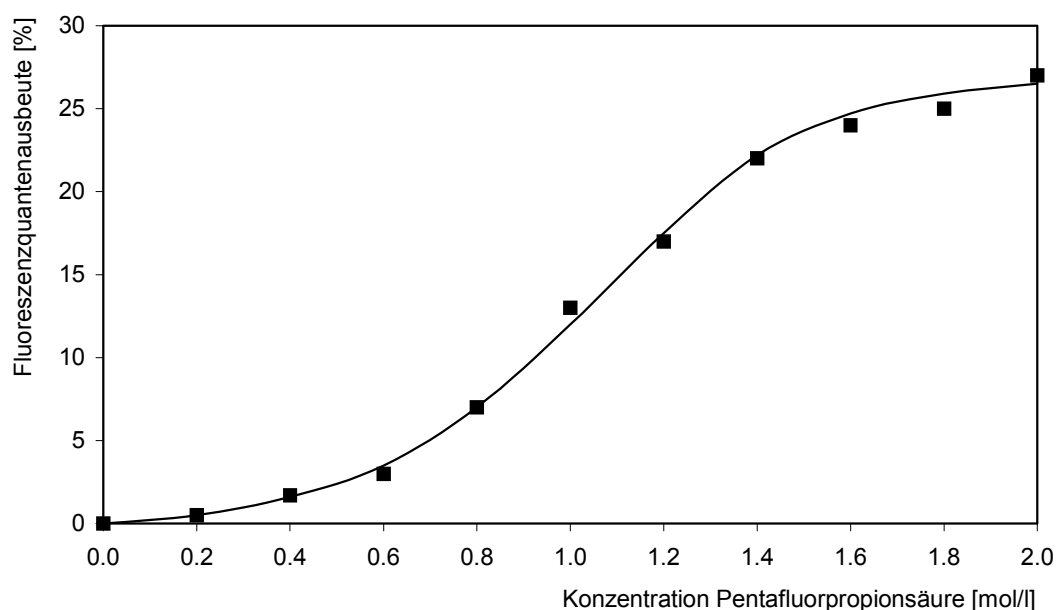
Man erhält einen aus dem Konzentrationsbereich von 0.2 mol/l bis 1.2 mol/l Trifluoressigsäure gemittelten  $pK_{\text{BH}^+}$  -Wert für 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) von  $-0.59$ .



Verglichen mit dem Wert aus den UV/Vis-Absorptionsspektren von  $-0.35$  ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung beider Methoden.

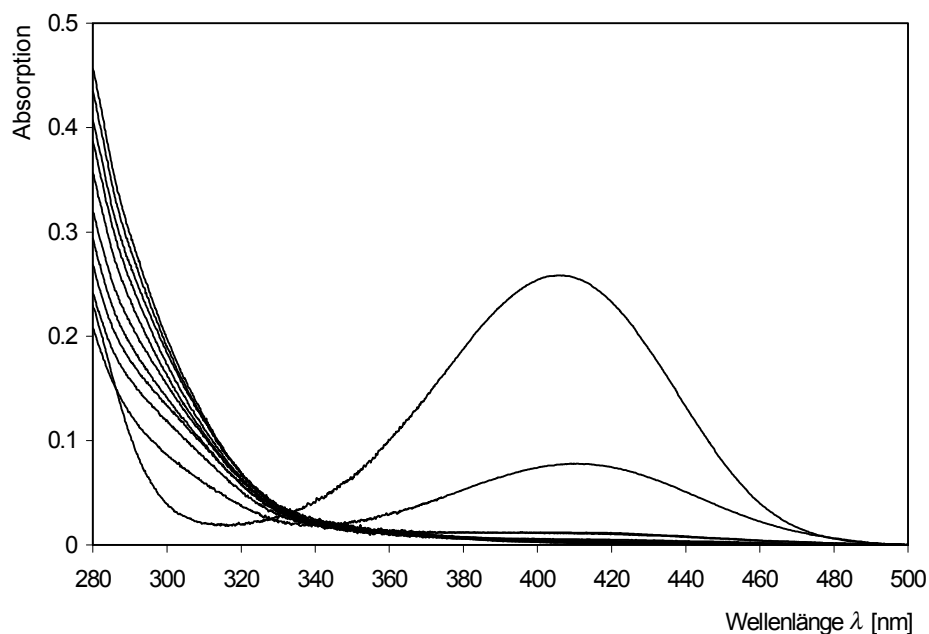
#### 3.7.1.1.4 Bestimmung der Acidität von Pentafluorpropionsäure in Chloroform

Mit 2.0 mol/l Pentafluorpropionsäure kann die Fluoreszenzquantenausbeute von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) bis auf 27 % gesteigert werden:



**Abb. 55:** Titrationskurve 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) mit Pentafluorpropionsäure in Chloroform

Pentafluorpropionsäure ist deutlich acider als Trifluoressigsäure, daher muss *p*-Chlor-*o*-nitroanilin als Indikatorbase verwendet werden.



**Abb. 56:** UV/Vis-Spektren von oben nach unten (bei 400 nm): 0.0 mol/l, 0.2 mol/l, 0.4 mol/l, 0.6 mol/l bis 2.0 mol/l Pentafluorpropionsäure in Chloroform, gemessen mit *p*-Chlor-*o*-nitroanilin als Indikatorbase

Die Maxima der einzelnen Spektren wandern, analog den vorhergehenden, mit zunehmender Säurekonzentration zu höheren Wellenlängen, was durch Solvatochromieeffekte zu erklären ist. Deshalb ist auch der isosbestische Punkt bei etwa 330 nm nicht eindeutig festzulegen.

Auch hier ist keine Volumenkontraktion bzw. -expansion feststellbar.

Aus den UV/Vis-Spektren ergeben sich folgende Extinktionen:

	Konzentration Pentafluorpropionsäure [mol/l]										
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
<b><math>E</math> bei <math>\lambda = 410</math> nm</b>	0.256	0.078	0.012	0.011	0.005	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002

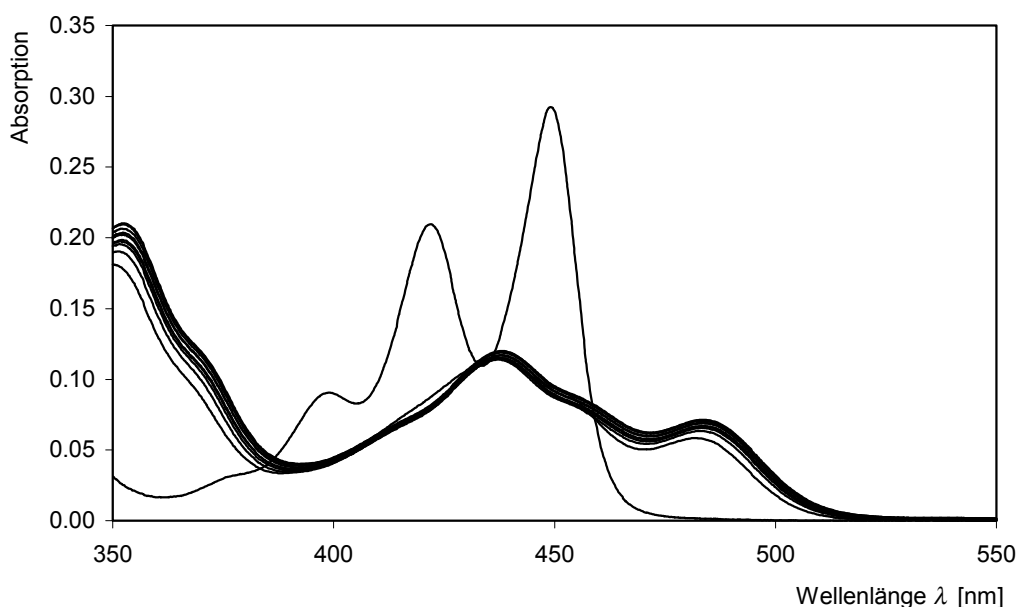
Der Extinktionswert bei 0.0 mol/l Pentafluorpropionsäure (Indikator nicht protoniert) wird als  $E_B$ , der bei 2.0 mol/l (voll protoniert) als  $E_S$  festgelegt, der bei 1.6 mol/l Säure verworfen. Der  $pK_{BH^+}$ -Wert von *p*-Chlor-*o*-nitroanilin wird als  $-1.03^{81}$  angenommen. Aus diesen Werten können mit Gleichung 8 die Aciditäten der einzelnen Lösungen berechnet werden. Es ergeben sich folgende  $H_0$ -Werte:

	Konzentration Pentafluorpropionsäure [mol/l]								
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
<b><math>H_0</math> (PFPA)</b>	-1.41	-2.42	-2.45	-2.90	-3.03	-3.29	-3.79	x	-3.90

### 3.7.1.1.5 Bestimmung des $pK_{BH^+}$ -Werts von aggregiertem 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28)

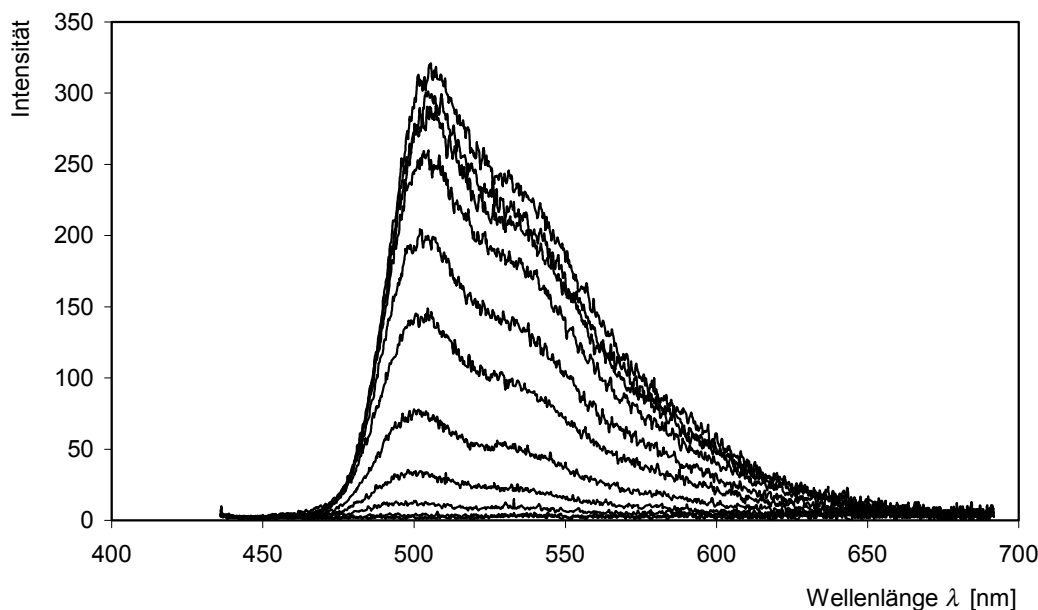
Mit den gleichen Pentafluorpropionsäure/Chloroform-Mischungen werden UV/Vis- und Fluoreszenzspekten mit 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) aufgenommen. Auch hier wird wieder auf eine adäquate Konzentration an Farbstoff geachtet.

Da sofort massiv Aggregation einsetzt, können die UV/Vis-Spektren nicht für eine  $pK_{BH^+}$ -Wert-Berechnung einzelner Farbstoffmoleküle verwendet werden. Da sich bei den Messungen der Trifluoressigsäure/Chloroform-Mischungen eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Aciditäten bei Bestimmung über UV/Vis- und Fluoreszenzmessung ergab, wird hier auf Basis letzterer der  $pK_{BH^+}$ -Wert lediglich des Aggregats bestimmt.



**Abb. 57:** UV/Vis-Spektren von oben nach unten (bei 450 nm): 0,0 mol/l, 0,2 mol/l, 0,4 mol/l, 0,6 mol/l bis 2,0 mol/l Pentafluorpropionsäure in Chloroform, gemessen mit 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) als Indikatorbase

Es zeigt sich, dass sich hier über die Fluoreszenzspektroskopie die Acidität bestimmen lässt, was über UV/Vis-Spektroskopie nicht möglich wäre. Ein weiteres Beispiel, bei dem durch Aggregationseffekte hervorgerufene ähnliche Probleme durch Fluoreszenzspektroskopie umgangen werden können, ist die Bestimmung der Polarität von Salzlösungen mit solvatochromen Fluoreszenzfarbstoffen, da auch hier nichtfluoreszierende Farbstoffe versagen.<sup>83</sup>



**Abb. 58:** Korrigierte Fluoreszenzspektren von oben nach unten: 2.0 mol/l, 1.8 mol/l, 1.6 mol/l, 1.4 mol/l, 1.2 mol/l bis 0.0 mol/l Pentafluorpropionsäure in Chloroform, gemessen mit 11,12-Diazabenz[ghi]-perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) als Indikator

Wie bereits bei den vorangegangenen Messungen ist auch hier ein durch Solvatochromieeffekte bedingtes Wandern der Banden zu erkennen.

Aus den Spektren ergeben sich folgende Intensitäten:

	Konzentration Pentafluorpropionsäure [mol/l]										
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
<b><i>I</i> bei <math>\lambda=505</math> nm</b>	2.653	2.985	11.28	31.18	70.65	140.6	197.0	250.7	281.9	299.2	319.7
<b><i>I</i> bei <math>\lambda=535</math> nm</b>	3.259	3.868	9.778	21.81	49.64	95.15	134.6	182.0	215.1	212.9	229.4

Mit Gleichung 10 werden die  $pK_{BH^+}$ -Werte berechnet und im Konzentrationsbereich von 0.2 mol/l bis 1.2 mol/l Pentafluorpropionsäure gemittelt. In diesem Bereich liefert *p*-Chlor-*o*-nitroanilin noch verlässliche Werte für die Acidität. Es ergibt sich ein  $pK_{BH^+}$ -Wert für 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) von  $-3.40$ . Diese erheblich höhere Acidität verglichen mit den Werten aus den Messungen mit Trifluoressigsäure lässt sich durch wesentlich stärkere Aggregation durch den Zusatz der Pentafluorpropionsäure erklären. Durch Protonierung werden die Aggregate gebrochen, da sich die dann positiv geladenen Farbstoffmoleküle elektrostatisch abstoßen.

### 3.7.2 Darstellung von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-1,2-phenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (29)

Die zu Abschnitt 3.7.1 (Seite 56) analoge Reaktion von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (**12**) mit Distickstofftetroxid in Dichlormethan unter Zusatz von Methansulfonsäure führt lediglich zu einem teilweisen Abbau eines Phenylurazolsystems. Dabei erhält man den dunkelvioletten Farbstoff 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-1,2-phenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (**29**).

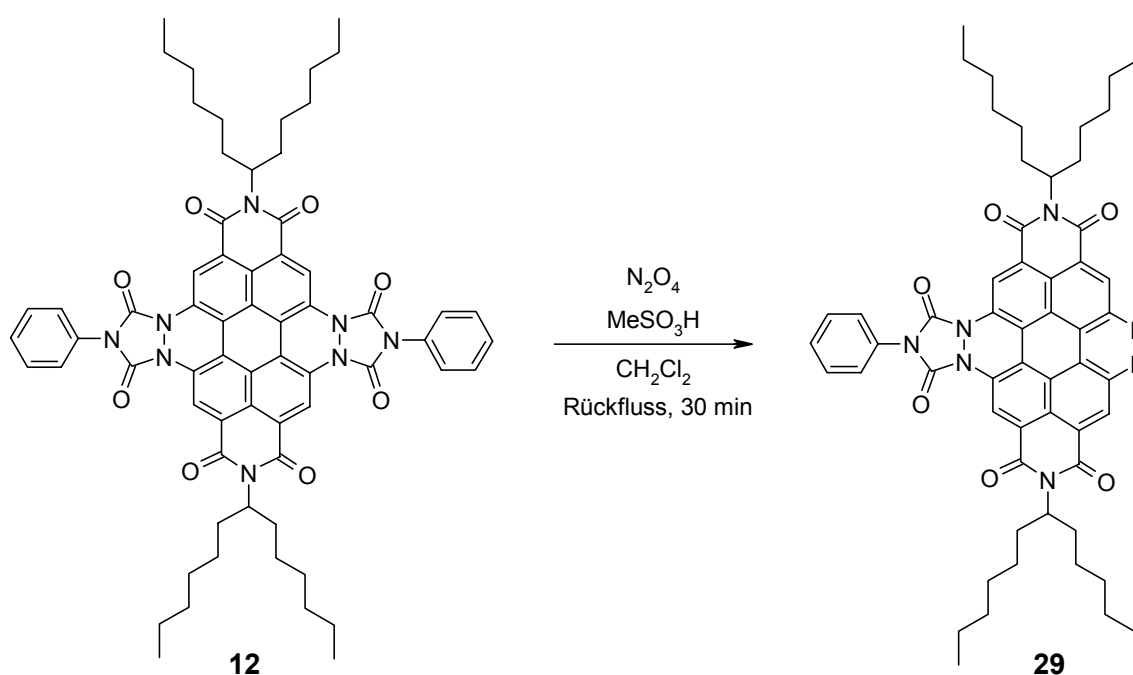
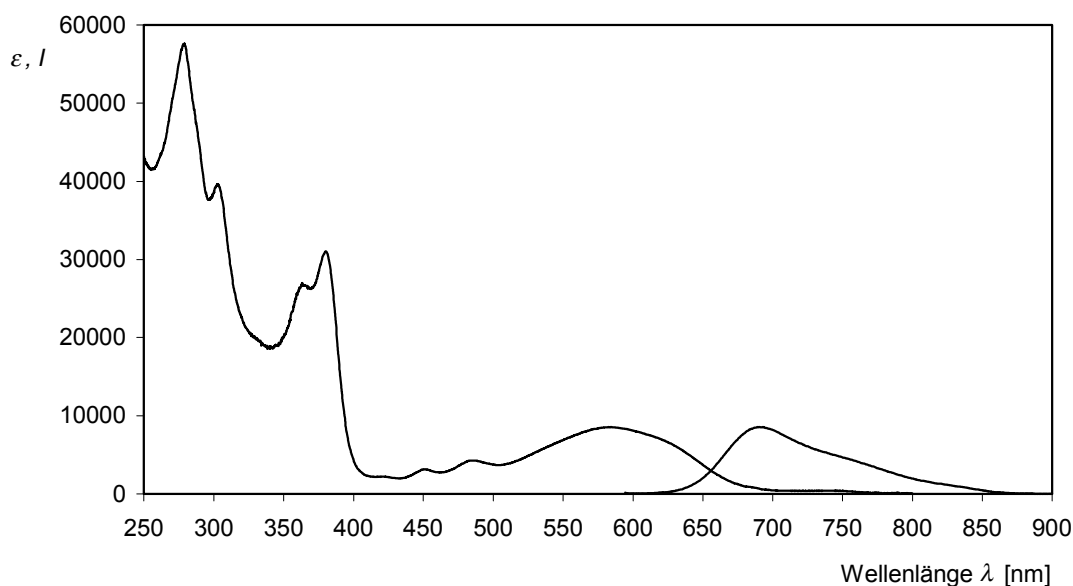


Abb. 59: Darstellung von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-1,2-phenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (**29**)

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt eine breite Bande bei 583 nm mit einer Schulter bei 626 nm. Im UV-Bereich treten mehrere intensive Banden bei 278, 303, 363 und 379 nm auf.

Entgegen 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) zeigt 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-1,2-phenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (**29**) auch ohne Säurezugabe **Fluoreszenz** bei 691 nm mit Schultern bei 756 und 827 nm.



**Abb. 60:** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-1,2-phenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (29)

Im **IR-Spektrum** tritt neben den Carbonylschwingungen der Fünfring- (bei 1774 und 1731  $\text{cm}^{-1}$ ) und Sechsringimide (bei 1710 und 1668  $\text{cm}^{-1}$ ) die Schwingung für die Azogruppe bei 1386  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im Vergleich zu 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (28) ist sie um 63  $\text{cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen hin verschoben.

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sind neben den Signalen der 1-Hexylheptylreste die Signale des Phenylrests bei 7.56, 7.65 und 7.74 ppm (jeweils mit Kopplungskonstanten von 7.5 Hz) sehr gut zu erkennen. Die Protonen am Kern ergeben zwei breite Singulets bei 9.55 und 9.59 ppm.

Die im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** bei 162.1 und 163.0 auftretenden Signale sind den beiden verschiedenen Kohlenstoffatomen der Carbonylgruppen zuzuordnen. Durch Spektrenvergleich kann das Signal bei 146.3 ppm den Kohlenstoffatomen, die direkt an die „Azogruppe“ gebunden sind und das bei 143.9 ppm denen, die direkt an das Phenylurazolsystem gebunden sind zugeordnet werden. Die Signale bei 116.9, 117.7 und 120.1 ppm gehören zu den Kohlenstoffatomen des Phenylrests.

Das **Massenspektrum** zeigt die aufeinanderfolgende Abspaltung der beiden 1-Hexylheptylreste ( $m/z = 773$  bzw. 590), gefolgt vom Verlust von Phenylisocyanat ( $m/z = 473$ ) und Kohlenmonoxid ( $m/z = 443$ ). Es resultiert das recht stabile 1,2,7,8-Tetraazacoronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bisimid.

### 3.8 Bathochrome Verschiebung durch Donorgruppen

Die Einführung der „Auxochrome“ und „Antiauxochrome“, basierend auf einem Konzept von H. Kauffmann<sup>84</sup> aus dem Jahre 1907, durch W. Dilthey und R. Wizinger<sup>85</sup> im Jahre 1928, brachte wesentliche Fortschritte im Verständnis der Farbstoffe, besonders hinsichtlich der König'schen Farbentheorie<sup>86</sup>. Später wurde durch die Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der organischen und physikalischen Chemie erkannt, dass Auxochrome als Elektronendonoren und Antiauxochrome als Elektronenakzeptoren anzusehen sind.<sup>15</sup>

Bezogen auf die Perylenfarbstoffe, bei denen die beiden Imidgruppen eindeutig als Akzeptoren anzusehen sind, sollte die Einführung von Elektronendonoren eine bathochrome Verschiebung der Absorption bewirken. In der Tat lässt sich dieser Effekt nachweisen: aminosubstituierte Perylenfarbstoffe absorbieren deutlich bathochromer als unsubstituierte. Dabei zeigen, analog den Beobachtungen bei anderen Farbstoffklassen, alkylsubstituierte Aminogruppen einen noch stärker ausgeprägten Effekt.

Der Einsatz von Aminogruppen als Donoren an Perylenfarbstoffen kann auf mehreren Wegen erfolgen: Einerseits ist die Umsetzung von Bromperylenbisimiden mit Aminen denkbar<sup>87</sup>, andererseits die Synthese über Nitroperylenbisimide und nachfolgender Reduktion. Letzterer Syntheseweg erscheint sinnvoller,<sup>57</sup> da bei der Bromierung von Perylenbisimiden nur mühsam zu reinigende Produktgemische entstehen, wohingegen die Nitrierung (speziell mit Distickstofftetroxid und Methansulfonsäure<sup>88</sup>) sehr glatt und selektiv verläuft und damit häufig einen Reinigungsschritt vor der Reduktion entbehrlich macht.

Nitro- bzw. aminosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imide sind von L. Feiler<sup>57</sup> beschrieben worden. Dort sind auch verschiedene Methoden zur Nitrierung angegeben. Die Einführung einer Nitro- bzw. Aminogruppe in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimide wurde von S. Kirner<sup>42</sup> (vgl. auch Abschnitt 3.3.5, Seite 15) durchgeführt.

Hierbei zeigte sich die hervorragende Eignung von Distickstofftetroxid in Dichlormethan in Verbindung mit katalytischen Mengen Methansulfonsäure. Über die Mononitrierung hinaus lässt sich mit diesen Reagenzien gezielt auch eine Dinitrierung und damit die Untersuchung von Diaminoperylenbisimiden erreichen.

### 3.8.1 Perylenbisimide mit zwei Aminogruppen

#### 3.8.1.1 Zweifache Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (2)

Mit einem großen Überschuß an Distickstofftetroxid-Lösung kann unter katalytischer Wirkung von Methansulfonsäure Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) maximal zweifach nitriert werden. Dabei entstehen 1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**31**) sowie 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**30**). Wie auch beim Mononitroperylenebisimid<sup>42</sup> (**5**) (vgl. Abschnitt 3.3.5.1, Seite 15) tritt auch hier keine Fluoreszenz auf. Mittels Dünnschichtchromatographie lässt sich der Reaktionsverlauf bequem verfolgen und so sämtliches intermediär entstandenes Mononitroprodukt weiter umsetzen.

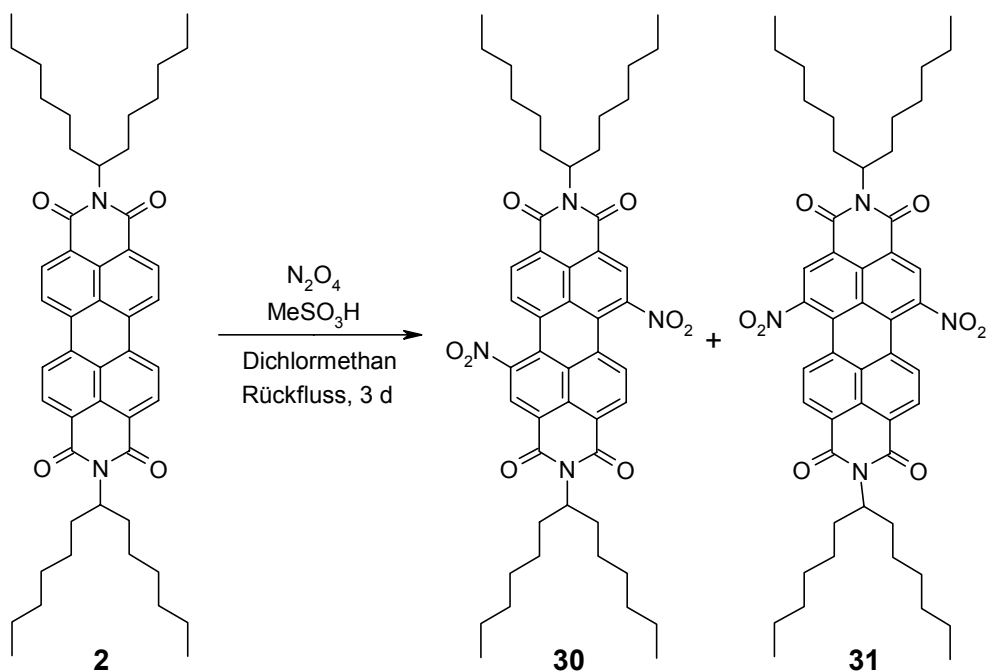


Abb. 61: Zweifache Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**)

Die strukturell nur geringfügig verschiedenen Produkte lassen sich nicht getrennt voneinander isolieren. Die Säulen- und Dünnschichtchromatographie, ebenso wie das Chromatotron versagen hier.

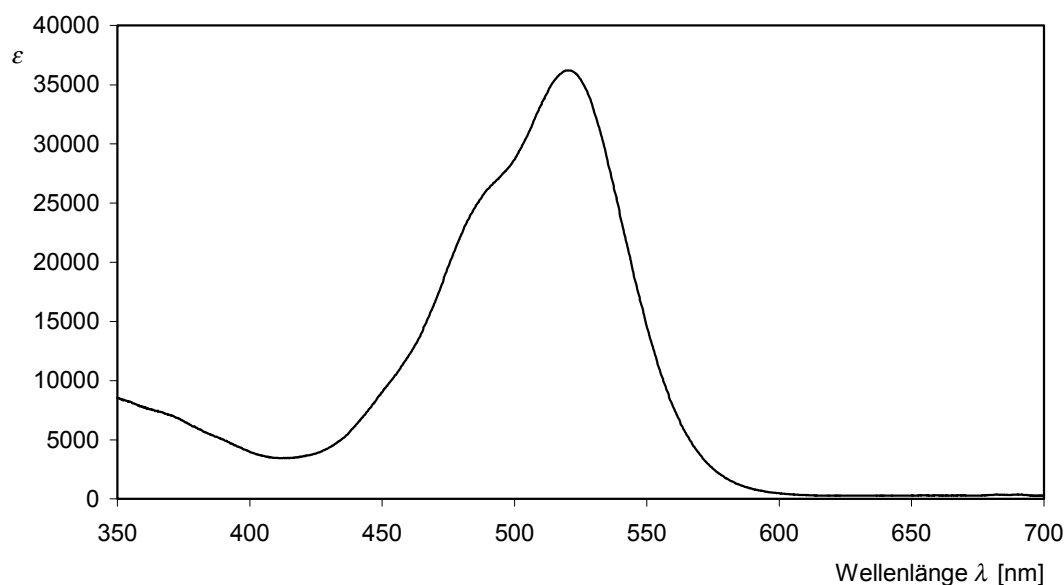
Bei der literaturbekannten Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-anhydrid (**1**) mit Salpetersäure in Chloroform<sup>89</sup> wird zweifach (in 1- und 7-Position) nitriert.

Zweifache Nitrierungen von Perylen-3,4-imiden, wie von L. Feiler<sup>57</sup> durchgeführt, ergeben entweder 1,6-Dinitro, 1,9-Dinitro- oder 9,10-Dinitroperylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid,



wobei letztere beiden Verbindungen aus Perylenbisimiden nicht entstehen können. Es konnte interessanterweise kein 1,7-Dinitroprodukt nachgewiesen werden.

Im **UV/Vis-Spektrum** ist nur eine Bande mit einem Maximum bei 520 nm und zwei Schultern bei 453 und 492 nm zu sehen. Hier ist also die für UV/Vis-Spektren von Perylenfarbstoffen typische Struktur nur noch in Ansätzen erahnbar. Diese Verbreiterung könnte durch die Mischung von 1,6- und 1,7-Dinitroprodukt hervorgerufen werden.



**Abb. 62:** UV/Vis-Spektrum vom zweifach nitrierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid). Gemisch von 30 und 31.

Es ist keine **Fluoreszenz** nachweisbar.

Im **IR-Spektrum** lassen sich lediglich die Banden für eine Nitrogruppe erkennen: bei  $1542\text{ cm}^{-1}$  die asymmetrische und bei  $1335\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische Valenzschwingung. Die Nitrogruppen sind durch IR-Spektroskopie offensichtlich nicht unterscheidbar.

Das  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** zeigt im aromatischen Bereich zwei zusammenliegende sich überschneidende Sätze von Signalen der Protonen am Perylenkern. Bei beiden Verbindungen ergeben jeweils lediglich drei Signale, da sie entweder zentrums- oder achsensymmetrisch sind. Für jedes Produkt ergeben sich ein breites Singulett und Dublett sowie ein scharfes Dublett. Die beiden letzteren werden von den benachbarten Protonen am Perylenkern hervorgerufen, das Singulett vom alleinstehenden.

Die unterschiedliche elektronische Situation der sekundären Kohlenstoffatome an den Stickstoffatomen der aliphatischen Reste lässt sich im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** beobachten. Durch die verschiedene Substitution des Perylenkerns ergeben sich drei getrennte Signale bei

55.2, 55.5 und 55.8 ppm, entsprechend der drei verschiedenen Möglichkeiten. Bei 1,7-Substitution sind beide Naphthalineinheiten identisch, bei 1,6-Substitution hingegen trägt eine Naphthalineinheit zwei Nitrogruppen, die andere aber keine. Daraus resultiert durch deren Elektronegativität einerseits geringfügig bessere, andererseits geringfügig schlechtere Abschirmung und damit etwas verschobene Signale. Deutlich geringer ist dieser Effekt bei den Signalen der  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome bei 32.1, 32.2 und 32.3 ppm.

Im **Massenspektrum** zeigt sich das typische Zerfallsmuster von aliphatisch substituierten Perylenfarbstoffen: Neben dem Massenpeak bei 844 u zeigen sich die um 181 u und  $2 \times 181$  u erniedrigten Peaks bei 663 u und 482 u, die durch Abspaltung der aliphatischen Reste entstehen. Erst dann ist die Abspaltung der Nitrogruppen durch die Peaks bei 435 u und 390 u erkennbar.

### 3.8.1.2 Diaminosubstituiertes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (2)

Die Reduktion erfolgt mit Eisen/Salzsäure in siedendem Ethanol.<sup>42</sup>

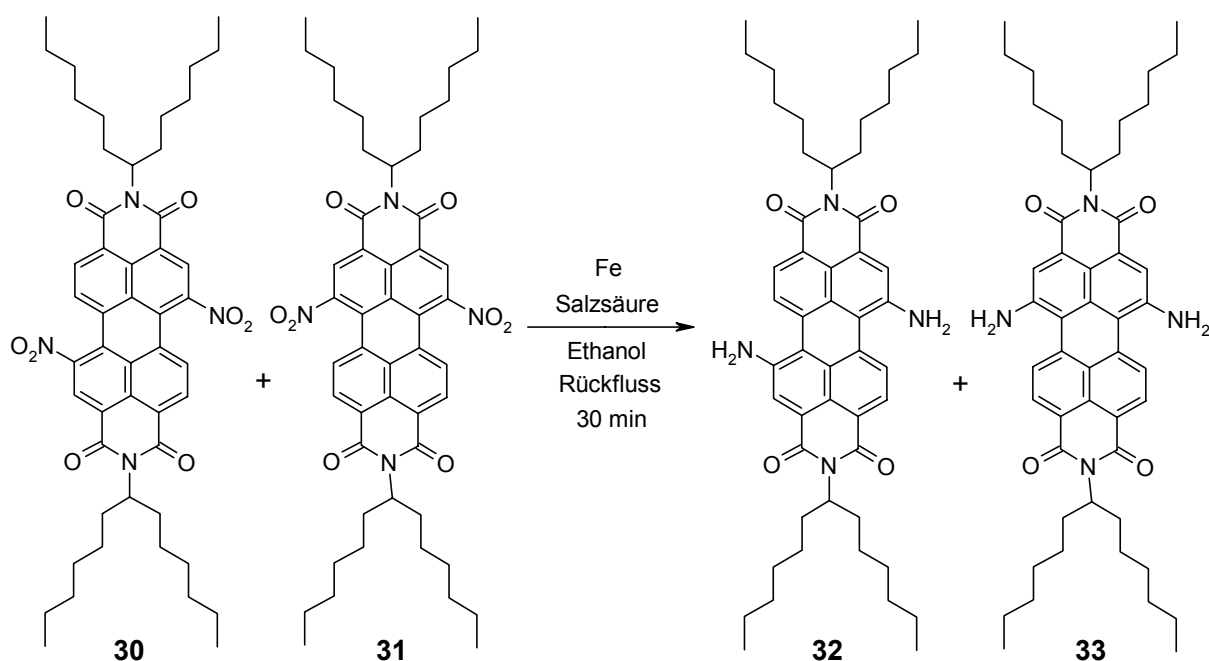
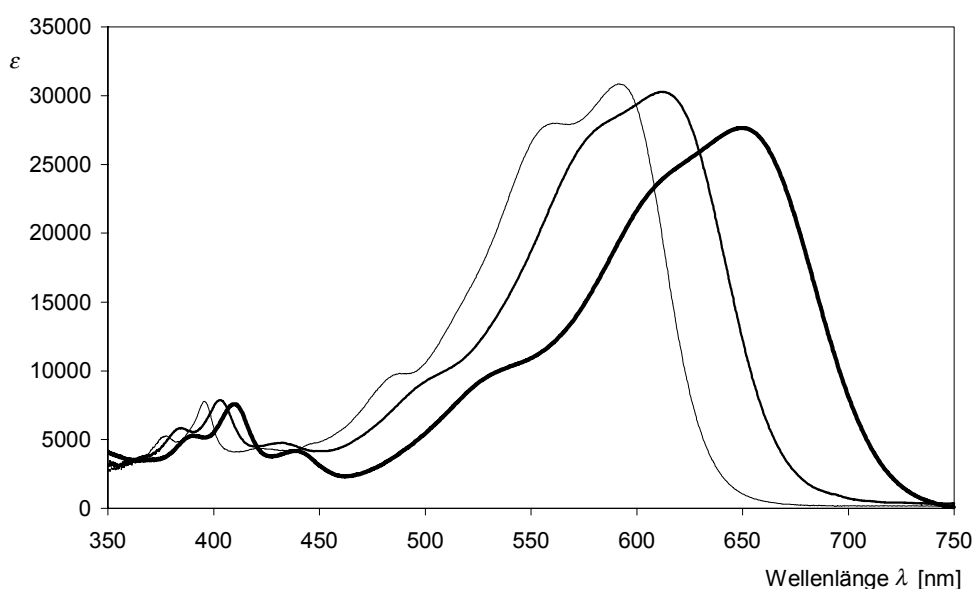


Abb. 63: Darstellung von diaminosubstituiertem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid). Gemisch von 32 und 33.

Aus dem nicht trennbaren Gemisch von 1,6- und 1,7-Dinitroperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (30 bzw. 31) erhält man 1,6- und 1,7-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (32 bzw. 33) als dunkel-

blau-violetten Feststoff. Auch diese beiden Isomere ergeben im Dünnschichtchromatogramm nur eine Bande und sind nicht getrennt zu isolieren.

Erwartungsgemäß führt eine weitere Aminogruppe verglichen mit der Monoaminoverbindung zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Banden im **UV/Vis-Spektrum** von 571 nm zu 611 nm (in Chloroform). Dieser Effekt ist mit 40 nm allerdings geringer, als der Übergang vom unsubstituierten Perylenbisimid (525 nm in Chloroform) zum 1-Aminoperylenbisimid mit 46 nm. Die typische Form der Perylenspektren ist hier nur noch zu erahnen, da die Banden, nicht zuletzt durch das Vorhandensein zweier Verbindungen, stark verbreitert sind. Es zeigt sich eine deutliche Solvatochromie, so liegen die längstwelligen Absorptionen zwischen 593 nm (in Cyclohexan) und 650 nm (in Dimethylformamid).



**Abb. 64:** UV/Vis-Spektren des Gemischs aus 1,6- und 1,7-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (32 und 33) in Cyclohexan (dünne Linie), Chloroform (normale Linie) und Dimethylformamid (dicke Linie)

Einen Überblick über die Absorptions- und Fluoreszenzbanden in verschiedenen Lösungsmitteln gibt die folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes-Shift [nm]
Cyclohexan	379, 397, 424, 488, 561, 593	633	40
Toluol	384, 403, 430, 506, 584, 614	669	55
1,4-Dioxan	384, 403, 435, 517 sh, 595 sh, 623	688	65
Essigester	383, 402, 433, 520 sh, 596 sh, 623	691	68
Chloroform	384, 402, 432, 506 sh, 581 sh, 611	676	65
Dichlormethan	383, 401, 430, 503 sh, 583 sh, 608	669	61
Aceton	384, 403, 432, 520 sh, 595 sh, 626	704	78
Dimethylformamid	389, 409, 438, 536 sh, 617 sh, 650	745	95
Ethanol	390, 409, 440, 534 sh, 606 sh, 642	741	99

Im **Fluoreszenzspektrum** ist eine Bande bei 675 nm (in Chloroform) zu erkennen. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 7 %. Auch hier zeigen sich deutlich Solvatochromieeffekte. Die Maxima liegen zwischen 633 nm (in Cyclohexan) und 745 nm (in Dimethylformamid).

Das **IR-Spektrum** unterscheidet sich von dem der Monoaminoverbindung nur unwesentlich. Beide Produkte sind sich derart ähnlich, dass alle Banden zusammenfallen. Bei 3360 und 3250  $\text{cm}^{-1}$  treten die N–H-Valenzschwingungen, bei 1588  $\text{cm}^{-1}$  die dazugehörige N–H-Deformationsschwingung auf. Die beiden Banden der Carbonylgruppen sind durch die erneute Erhöhung der Elektronendichte des Aromaten nochmals geringfügig weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben; sie liegen nun bei 1691 und 1646  $\text{cm}^{-1}$ .

Die beim Dinitroperylenebisimid im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sichtbare Aufspaltung der Signale im Aromatenbereich in zwei Sätze ist hier noch ausgeprägter: für jedes der beiden Isomere ist ein breites Singulett (bei 7.94 bzw. 8.18 ppm), ein breites Dublett (bei 8.43 bzw. 8.65 ppm) sowie ein scharfes Dublett (bei 8.75 bzw. 8.87 ppm) erkennbar. Eine Zuordnung der Signale ist über die etwas unterschiedlichen Integrale möglich. So gehören die Signale bei 8.18, 8.43 und 8.87 ppm zum einen, die verbleibenden zum anderen Isomer. Bei 5.00 und 5.12 ppm zeigen sich die Signale der beiden unterschiedlichen Aminogruppen. Hier ist eine Zuordnung über die Integrale nicht möglich, da die Signale durch die breiten Multipletts der Protonen an den sekundären Kohlenstoffatomen der Alkylketten überlagert sind.

Im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** sind zwei aus dem bei Perylenbisimididen üblichen Bereich tieffeldverschobene Signale bei 144.4 und 146.7 ppm besonders auffällig. Durch Spektrenvergleich mit den monosubstituierten Aminoperylenbisimididen sind diese Signale den Kohlenstoffatomen, an die die Aminogruppe gebunden sind, zuzuordnen. Ähnlich wie beim Edukt sind auch hier mehrere Signale der sekundären Kohlenstoffatome der Alkylketten bei 54.4 und 54.7 ppm zu erkennen.

Der Molekülpeak im **Massenspektrum** bei 785 u ist ungewöhnlich intensiv und bildet den Basispeak. Neben den üblichen Zerfallsmustern der Perylenbisalkylimide ist hier zusätzlich die Abspaltung der Aminogruppen zu erkennen.

### 3.8.1.3 Versuch der Methylierung der Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimide) (32 bzw. 33)

Die Methylierung wird analog der Darstellung von 1-Dimethylaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)<sup>42</sup> mit Iodmethan in Dichlormethan unter Zusatz von Kaliumhydroxid und Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator durchgeführt. Es entsteht eine große Vielfalt an Reaktionsprodukten, da an den beiden nicht trennbaren Edukten jeweils ein- bis vierfache Methylierung, zusätzlich an beiden Aminogruppen verschieden, denkbar ist. Eine Trennung bzw. Reinigung der Produkte misslingt auch bei Anwendung des Chromatotrons (vgl. hierzu Abschnitt 5.1.3.3, Seite 96).

## 3.8.2 Donorsubstituierte Benzo[ghi]perylenebisimide

Durch die Einführung von Aminogruppen in Benzo[ghi]perylenebisimide kann eine bathochrome Verschiebung der Absorptionen erzielt werden. Dabei wird analog zu den Perylenebisimiden zunächst nitriert.

### 3.8.2.1 11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (34)

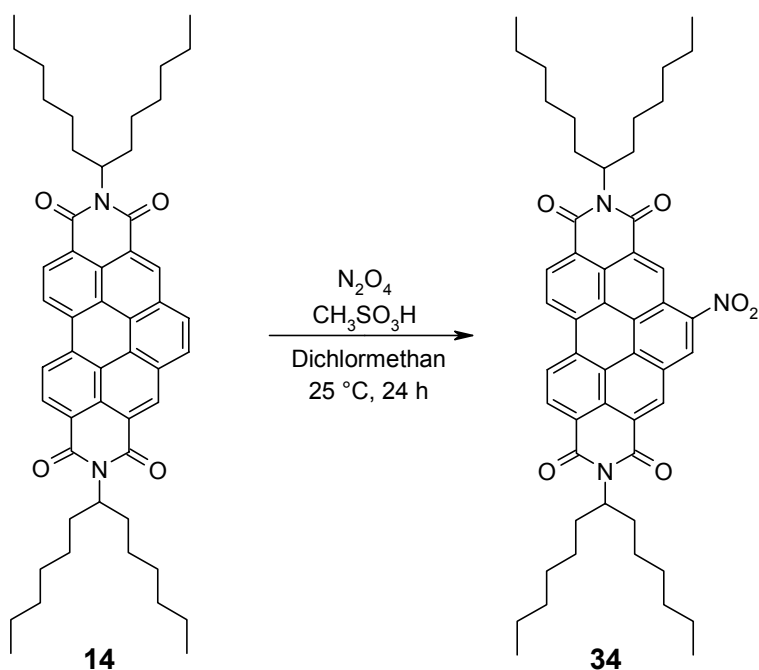


Abb. 65: Darstellung von 11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (34)

Die Nitrierung von Benzo[ghi]perylenderivaten mit Distickstofftetroxid in Dichlormethan mit katalytischen Mengen Methansulfonsäure ist wesentlich unproblematischer als bei den Perylenbisimiden, da eine zweifache Nitrierung sterisch unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich ist.

Das Benzo[ghi]perylengerüst ist durch den zusätzlichen annelierten Benzolring wesentlich verwindungsteifer als das Perylengerüst, kann also nicht hinreichend weit verdrillt werden, um genügend Platz für eine Nitrogruppe in der Bay-Region (Positionen 5 und 6) zu erhalten. Deshalb erfolgt trotz deutlichem Überschuß an Distickstofftetroxid-Lösung nur eine einfache Nitrierung auf der gegenüberliegenden Seite in 11- bzw. 12-Position.

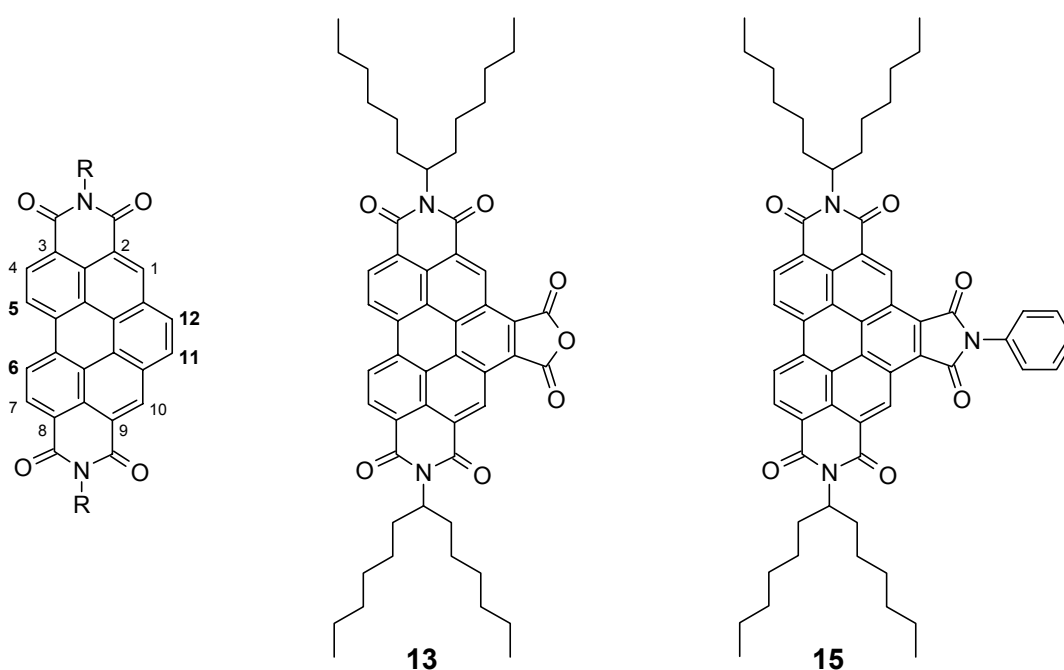


Abb. 66: Benzo[ghi]perylenebisimide

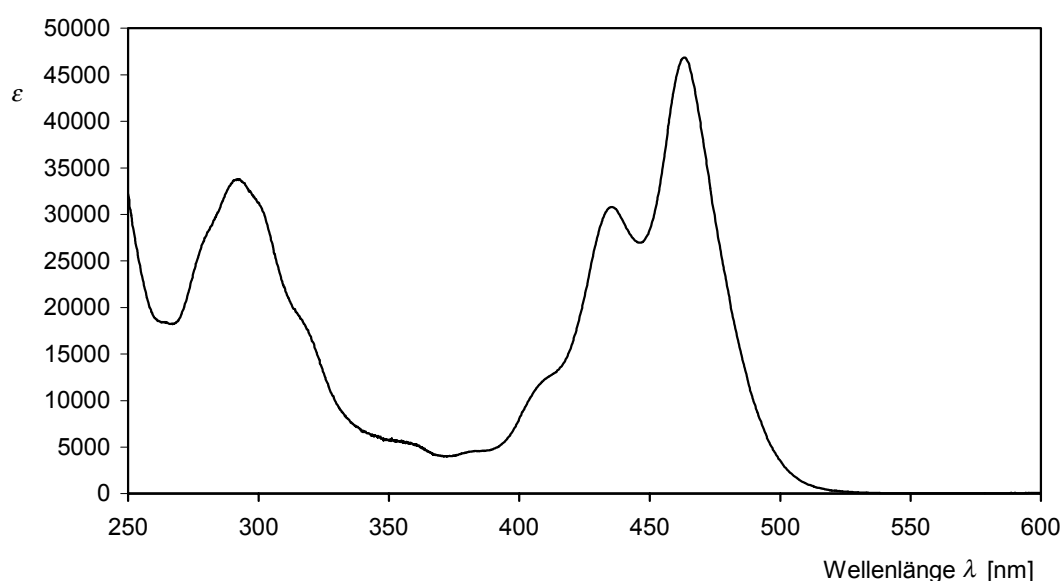
An diesen Positionen substituierte Benzo[ghi]perylenebisimide wie das Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**13**) (Abb. 66, Mitte) oder Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**15**) (Abb. 66, rechts) können mit dieser Methode am Kern überhaupt nicht nitriert werden. Bei letzterer Verbindung erfolgt lediglich eine zu erwartende zweifache Nitrierung am Phenylrest.

Distickstofftetroxid in Dichlormethan mit katalytischen Mengen Methansulfonsäure ist offensichtlich nicht in der Lage Benzo[ghi]perylenebisimide in der Bay-Region zu nitrieren.

Analog hierzu tritt beim oxidativen Abbau des Phenylurazolsystems unter den gleichen nitrierenden Bedingungen bei der Darstellung von 11,12-Diazabeno[ghi]perylene-2,3,8,9-

tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) keine Nitrierung auf (vgl. 3.7.1, Seite 56).

Analog zu der einfachen Nitrierung von Perylenbisimiden<sup>42</sup> ist im **UV/Vis-Spektrum** nur ein sehr geringer bathochromer Shift von maximal 5 nm verglichen mit dem unsubstituierten Benzo[ghi]perylenbisimid durch die neu eingeführte Nitrogruppe zu erkennen. Die Banden sind verbreitert, so dass einige vorher gut sichtbare Maxima nun zu Schultern verschwommen sind.



**Abb. 67:** UV/Vis-Spektrum von 11-Nitrobenzo[ghi]perylen-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (**34**)

Die Verbindung zeigt wie die Nitroperylenbisimide **5**, **30** und **31** keine **Fluoreszenz**.

Im **IR-Spektrum** treten neben den beiden Imidbanden bei 1706 und 1664  $\text{cm}^{-1}$  die beiden Banden der Nitrogruppe bei 1536 und 1312  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Aufgrund der verringerten Symmetrie sind die Signale der Protonen am Perylenkern im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** zu zwei breiten Singulets, zwei breiten Dubletts, zwei sich überlagernden scharfen Dubletts sowie einem scharfen Singulett aufgespalten.

Die Signale im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** der den Imidstickstoffatomen direkt benachbarten Kohlenstoffatome der sekundären Alkylketten spalten geringfügig zu 55.2 und 55.5 ppm auf. Des weiteren ist im Aromatenbereich eine Vielzahl an Signalen aufgrund der verringerten Symmetrie sichtbar.

Die Abspaltung der Nitrogruppe im **Massenspektrum** erfolgt auch hier erst nach Abspaltung der beiden Alkylketten.

### 3.8.2.2 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (35)

Die Reduktion von 11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**34**) erfolgt unter analogen Bedingungen wie bei den Perylenbisimiden (siehe Abschnitt 3.8.1.2, Seite 74) mit Eisen/Salzsäure in Ethanol. Dabei muss lediglich die etwas schlechtere Löslichkeit in Kauf genommen werden. Es entsteht ein leuchtend roter, orange fluoreszierender Farbstoff.

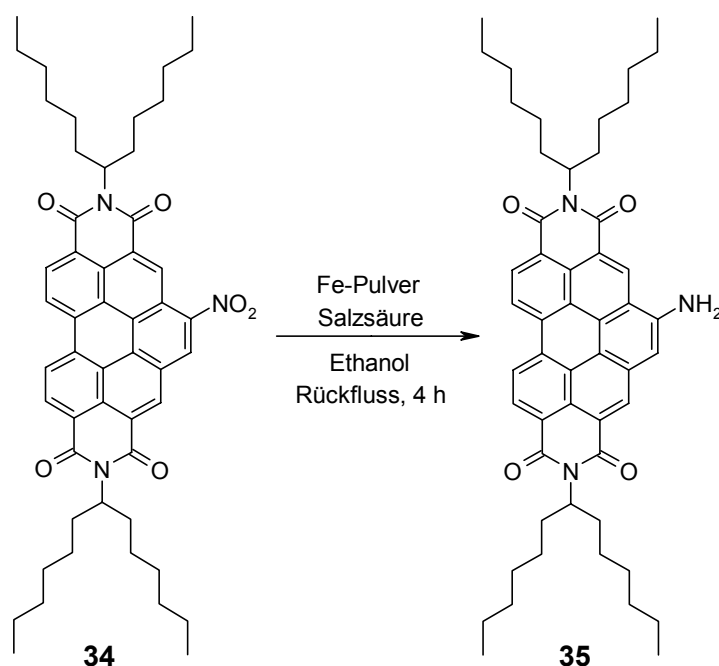
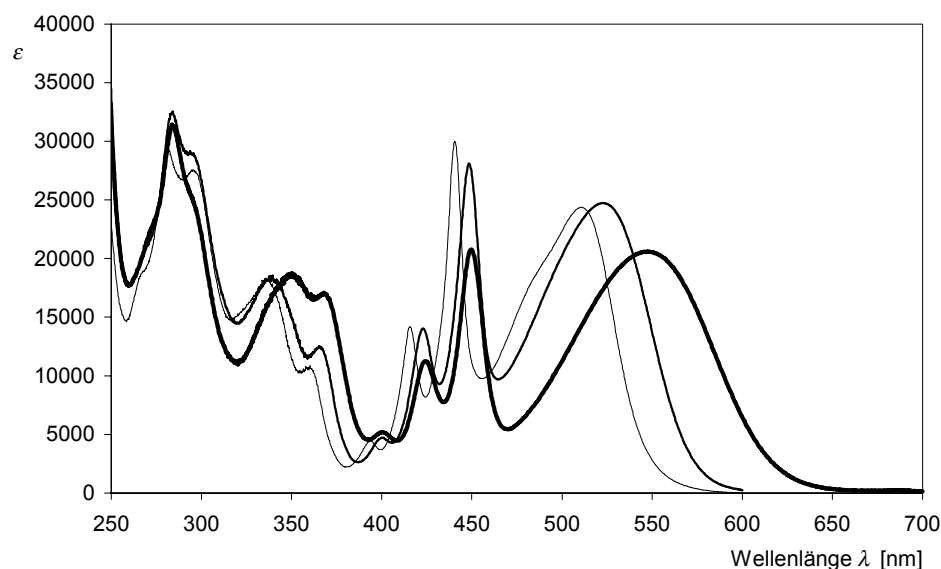


Abb. 68: Darstellung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (**35**)

Die Struktur des **UV/Vis-Spektrums** ändert sich durch die Reduktion erheblich. Die typische „Perylenbande“ ist zwar auch hier zu erkennen, allerdings um 19 nm (in Chloroform) hypsochrom verschoben. Es tritt eine neue breite und intensive Bande bei 522 nm (ebenfalls in Chloroform) auf. Daher erscheint der Farbstoff rot. Wie für aminosubstituierte Farbstoffe typisch, zeigt auch 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (**35**) starke Solvatochromie:





**Abb. 69:** UV/Vis-Spektren von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (35) in Cyclohexan (dünne Linie), Chloroform (normale Linie) und Ethanol (dicke Linie)

Wie die Aminoperylenbisimide zeigt auch diese Verbindung **Fluoreszenz** (in Chloroform bei 601 nm) mit einer Quantenausbeute von 50 %. Auch hier ist Solvatochromie zu beobachten.

Einen Überblick über die Absorptions- und Fluoreszenzbanden in verschiedenen Lösungsmitteln gibt die folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes-Shift [nm]
Cyclohexan	393, 415, 440, 511	555	44
Toluol	399, 422, 448, 524	590	66
1,4-Dioxan	397, 420, 445, 530	608	78
Essigester	396, 419, 445, 531	616	85
Chloroform	400, 422, 448, 522	601	79
Dichlormethan	398, 421, 447, 521	592	71
Aceton	397, 420, 445, 535	631	96
Dimethylformamid	400, 424, 450, 552	654	102
Ethanol	400, 424, 449, 546	657	111

Im **IR-Spektrum** sind die Nitrobanden des Edukts naturgemäß nicht mehr zu sehen. Stattdessen treten die Banden für die N–H-Valenzschwingung bei  $3426\text{ cm}^{-1}$  und die C–N-Valenzschwingung bei  $1335\text{ cm}^{-1}$  auf.

Zum  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** der Ausgangsverbindung vergleichbar sind auch hier aufgrund der verringerten Symmetrie die Signale der Protonen am Perylenkern zu zwei breiten Singulets, zwei breiten Dubletts, zwei sich überlagernden scharfen Dubletts sowie einem scharfen Singulett aufgespalten. Das Signal der Aminogruppe ist extrem breit und nur andeutungsweise im Bereich zwischen 4.0 und 5.5 ppm zu erahnen.

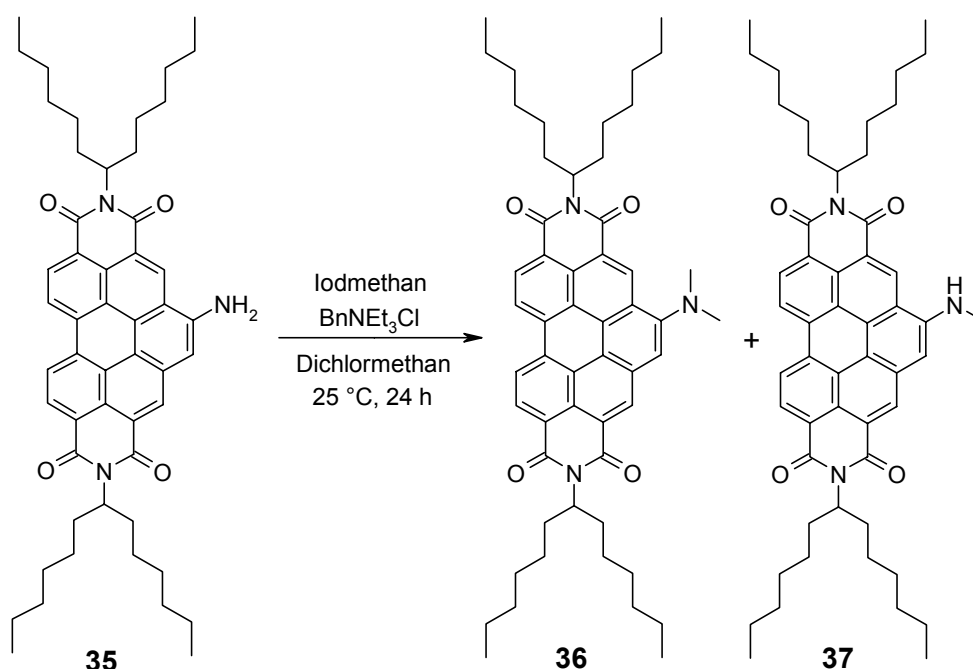
Das  $^{13}\text{C}$  **NMR-Spektrum** ist zu dem der Nitroverbindung sehr ähnlich. Die Signale der den Imidstickstoffatomen direkt benachbarten Kohlenstoffatome der sekundären Alkylketten sind hier extrem wenig zu 54.9 und 55.0 ppm aufgespalten. Auch hier führt die verringerte Symmetrie zu einer großen Anzahl an Signalen im Bereich zwischen 117.2 und 134.0 ppm. Das bei 146.5 ppm liegende Signal fällt besonders auf, da es nicht im üblichen Bereich der Aromatensignale liegt. Durch Vergleich mit anderen aminosubstituierten Perylenfarbstoffen und Aromaten lässt es sich aber dem Kohlenstoffatom direkt an der Aminogruppe zuordnen. Die im tiefen Feld liegenden, zu den vier im Farbstoff vorhandenen Carbonylkohlenstoffatomen gehörenden Signale spalten zu 164.0, 164.3, 165.0 und 165.3 ppm auf.

Neben dem typischen Fragmentierungsmuster der Perylenfarbstoffe ist im **Massenspektrum** die Abspaltung der Aminogruppe zu erkennen.

### **3.8.2.3 Methylierung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (35)**

Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der UV/Vis-Spektren von aminosubstituierten Farbstoffen lässt sich durch Methylierung stark verringern. Ebenso sind Abbaureaktionen durch Abstraktion von Protonen der Aminogruppe dann nicht mehr möglich, was in einer höheren Stabilität des Farbstoffs resultiert. Des Weiteren zeigen Dimethylaminogruppen größere Elektronendonoreffekte als Aminogruppen, das Produkt sollte also bathochrom verschoben absorbieren.

Die Methylierung analog Lit.<sup>42</sup> mit Iodmethan und Kaliumhydroxid als Base unter Phasentransferkatalyse liefert neben geringen Mengen der einfach methylierten Verbindung **37** das gewünschte 11-Dimethylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**36**).



**Abb. 70: Methylierung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (35)**

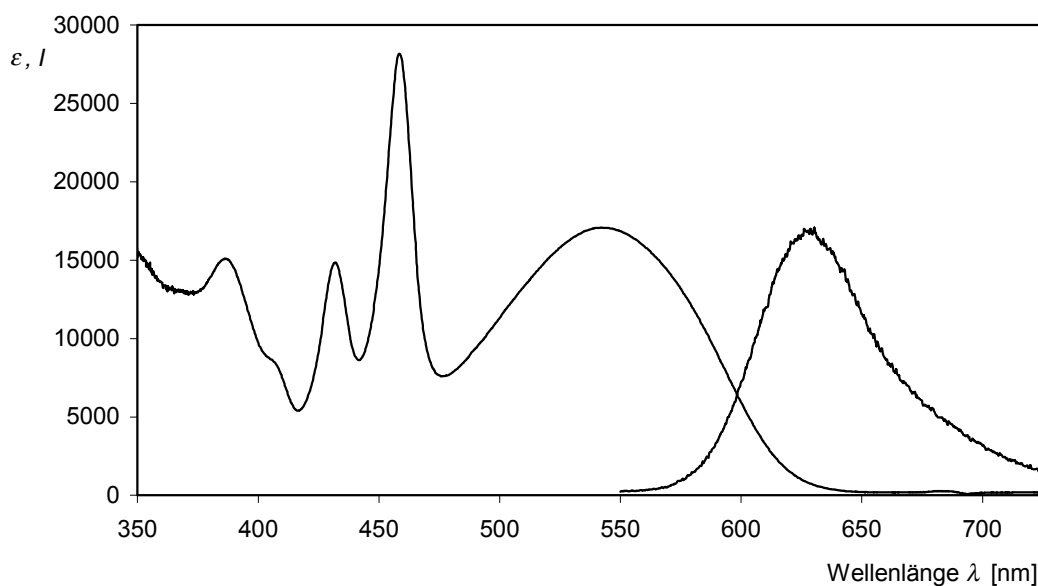
**11-Dimethylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (36):**

Die Methylierung verbessert die Donoreigenschaften der Aminogruppe, so dass die Banden im **UV/Vis-Spektrum** noch weiter bathochrom verschoben sind. Die Bandenstruktur entspricht der des 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimids) (**35**). In Chloroform ist die für Perylenfarbstoffe typische Bande um 10 nm, die längstwellige um 22 nm bathochrom auf 544 nm verschoben.

Die **Fluoreszenz** ist sogar um 26 nm bathochrom auf 631 nm verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 74 %.

Durch die Methylierung ist der Einfluss der Solvatochromie erwartungsgemäß deutlich geringer. Einen Überblick hierzu gibt die folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes-Shift [nm]
Cyclohexan	380, 400, 425, 450, 518	587	69
Toluol	385, 404 sh, 430, 456, 534	624	90
1,4-Dioxan	383, 402 sh, 428, 454, 535	633	98
Essigester	381, 401 sh, 427, 453, 532	646	114
Chloroform	388, 408 sh, 433, 459, 544	631	89
Dichlormethan	385, 405 sh, 430, 457, 541	638	97
Aceton	382, 403 sh, 428, 454, 539	654	115



**Abb. 71: UV/Vis- und korrigiertes Fluoreszenzspektrum von 11-Dimethylamino-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (36)**

Im **IR-Spektrum** fehlen erwartungsgemäß die auf die Schwingungen der N–H-Bindungen zurückzuführenden Banden.

Das  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** zeigt neben den typischen Signalen der 1-Hexylheptylreste sechs Signale im aromatischen Bereich, die zu den Protonen am Perylenkern gehören. Die Protonen der Dimethylaminogruppe ergeben ein scharfes Singulett bei 3.11 ppm mit Integral 6 H.

Das neu hinzugekommene Signal der Kohlenstoffatome der Dimethylaminogruppe fällt im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** bei 44.1 ppm besonders auf. Durch die verringerte Symmetrie des Moleküls treten zwei Signale bei 164.4 und 165.5 ppm für die Carbonylkohlenstoffatome auf. Ebenso unterscheiden sich die direkt an die Imidstickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der 1-Hexylheptylreste geringfügig: sie sind durch die Signale bei 54.8 und 55.0 ppm erkennbar.

Im **Massenspektrum** dominiert der Molekülpeak bei  $m/z = 822$ . Nach Abspaltung der beiden 1-Hexylheptylreste erfolgt zunächst der Verlust einer Methylgruppe, anschließend des Rests der Dimethylaminogruppe.

### **11-Methylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (37):**

Das **UV/Vis-Spektrum** zeigt typische Perylenbanden bei 404, 429 und 454 nm (in Chloroform). Diese sind verglichen mit der Dimethylverbindung (36) etwas hypsochrom ver-

schoben. Dieser Befund lässt sich mit der gegenüber einer Dimethylaminogruppe verringerten Donorwirkung der Methylaminogruppe begründen. Die längstwellige Bande bei 562 nm (in Chloroform) ist verglichen mit **(36)** um 18 nm bathochrom verschoben.

Die **Fluoreszenz** liegt mit 632 nm bei ähnlicher Wellenlänge wie bei der Dimethylaminoverbindung **(36)**.

Im **IR-Spektrum** fällt die Bande der N–H-Schwingung der Methylaminogruppe bei  $3432\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Signale der Methylaminogruppe im  $^1\text{H}$  **NMR-Spektrum** treten bei 3.38 ppm als Dublett mit dem Integral 3 H (für die Protonen der Methylgruppe) und bei 6.23 ppm als Quartett mit dem Integral 1 H (für das einzelne Proton am Stickstoffatom der Methylaminogruppe).

Das **Massenspektrum** zeigt das typische Fragmentierungsmuster der Perylenfarbstoffe. Zweimalige Abspaltung jeweils eines 1-Hexylheptylrests führt zu einem Peak bei  $m/z = 443$ .

### 3.9 Monofunktionalisierte NIR-aktive Perylenfarbstoffe

Eine Monofunktionalisierung der Perylenfarbstoffe kann über mehrere Wege erfolgen:

- Verseifung einer Imidgruppe zur Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-bisimiden (vgl. 3.3.5, Seite 15),
- Decarboxylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-bisimiden mit Kupferpulver in 3-Picolin bei kurzen Reaktionszeiten und hohen Temperaturen zu Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-imid-9-carbonsäuren,<sup>59</sup>
- Bromierung<sup>90</sup> bzw. Nitrierung<sup>57</sup> von Perylen-3,4-imiden,
- Reduktion von Nitroperylen(bis)imiden zu Aminoderivaten<sup>42,57</sup>,
- Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bisimiden<sup>42</sup>

Derart monofunktionalisierte Farbstoffe können mit Biomolekülen verknüpft werden. Am flexibelsten ist hierfür eine freie Carbonsäuregruppe, da sowohl Ester (aus Hydroxylgruppen von z.B. Aminosäuren) als auch Amide (aus freien Aminogruppen) erzeugt werden können. Einige der oben genannten Wege sind unter diesem Gesichtspunkt nicht vorteilhaft. Die sehr einfache und glatte Einführung einer Aminogruppe in die Perylenfarbstoffe eröffnet vielversprechende Möglichkeiten: Durch Reaktion mit Dicarbonsäurederivaten geeigneter Länge kann in wenigen Schritten eine freie Carbonsäure incl. Spacer mit gewissem Abstand vom Chromophor eingeführt werden.

Besonders interessant sind NIR-aktive, monofunktionalisierte Fluoreszenzfarbstoffe (vgl. Abschnitt 1.2, Seite 2). Dazu soll 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**6**) mit Dicarbonsäurederivaten unter Amidbildung umgesetzt werden, um anschließend durch eine Clar-Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion die Absorption und Fluoreszenz vergleichbar zu z.B. Abschnitt 3.4.1.1 (Seite 23) stark bathochrom zu verschieben und damit zu Farbstoffen zu gelangen, die im nahen Infrarot absorbieren und fluoreszieren.

#### 3.9.1 Acylierung von Aminoperylenbisimiden

Durch die Reaktion mit aktivierten Carbonsäurederivaten kann die Aminogruppe in eine Amidgruppe umgewandelt werden. Wenn man Dicarbonsäuren einsetzt, vor allem Dicarbonsäuremonochloridmonoester, ist eine gezielte Bildung des Amids gewährleistet und

man kann aus der noch vorhandenen Estergruppe durch Verseifen eine freie Carbonsäuregruppe erzeugen. Interessante biochemische Moleküle weisen meist Amino- und/oder Hydroxylgruppen auf, die mit Carbonsäuregruppen eine Reaktion eingehen können. Dieser Weg ergibt also derivatisierte Perylenfarbstoffe, die als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden könnten.

### 3.9.1.1 Acetylierung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Acetylchlorid

Nach Standardmethoden aus dem Organikum<sup>91</sup> wird 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Acetylchlorid in 1,4-Dioxan bei 80 °C acetyliert.

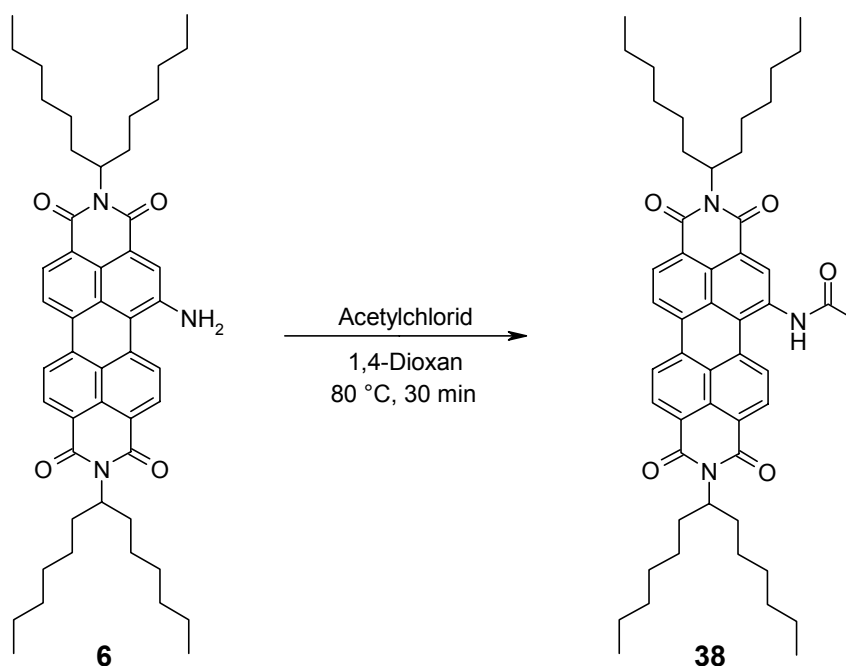
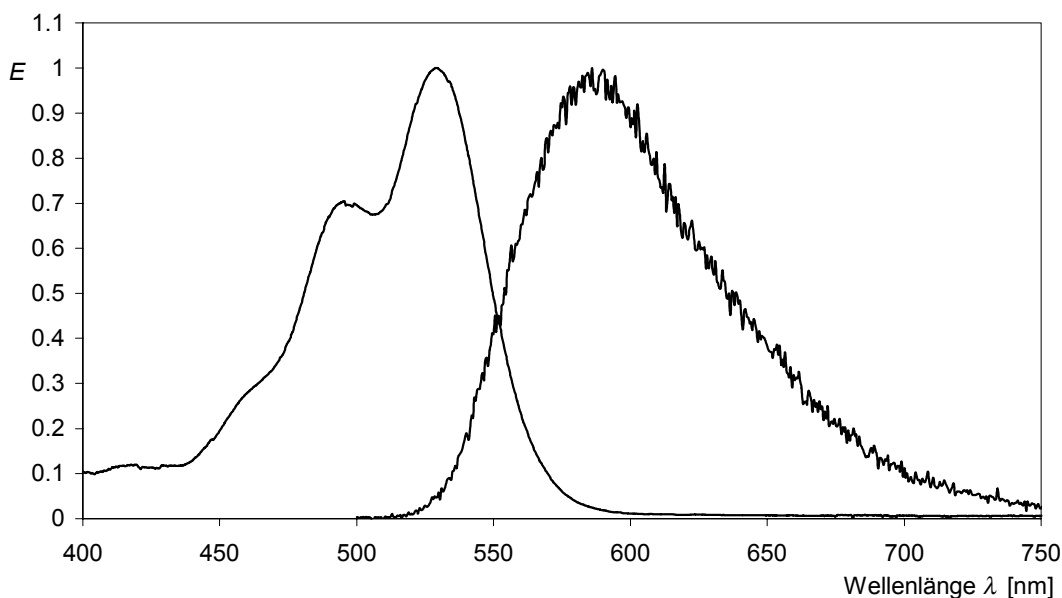


Abb. 72: Acetylierung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Acetylchlorid

Es entsteht in sehr hoher Ausbeute das gewünschte Produkt 1-Acetamidylperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**38**) als roter Farbstoff.

Die längstwellige Absorption im **UV/Vis-Spektrum** der Ausgangsverbindung liegt bei 571 nm (in Chloroform). Durch die Acetylierung der Aminogruppe wird deren Donorwirkung massiv abgeschwächt, was zu einer deutlichen hypsochromen Verschiebung hin zu 528 nm führt. Die übrigen Maxima der perylentypischen Absorption liegen bei 495 und 506 nm.



**Abb. 73: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (38)**

Das Produkt **fluoresziert** bei 587 nm.

Im **IR-Spektrum** macht sich die Acetylierung der Aminogruppe durch die Bande der Amidgruppe bei 3435, 3245, 1622 und 1593  $\text{cm}^{-1}$  bemerkbar. Die beiden Banden der Imid-Carbonylgruppen sind etwas zu größeren Wellenzahlen verschoben und liegen bei 1699 und 1659  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** ist das Signal der Protonen an der Acetylgruppe als Singulett mit Integral 3 H bei 2.46 ppm neu hinzugekommen. Das Signal des Protons an der Acetamidylgruppe ist als breites Singulett bei 8.13 ppm erkennbar.

Im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** fallen drei Signale besonders auf: Bei 51.2 ppm erscheint das Signal für die Methylgruppe des Acetylrestes. Das Signal bei 146.1 ppm lässt sich dem direkt an die Acetamidylgruppe gebundenen Kohlenstoffatom des Perylengerüsts zuordnen. Das Kohlenstoffatom der neu hinzugefügten Amidgruppe wird durch das Signal bei 178.0 ppm gut wiedergegeben.

Neben dem typische Fragmentierungsmuster (zweifache Abspaltung von jeweils 182 u) der Perylenbis-(1-hexylheptylimide) zeigt sich im **Massenspektrum** noch der Abbau der Acetamidylgruppe.



### 3.9.1.2 Acetylierung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Acetanhydrid

In Anlehnung an eine Standardvorschrift aus dem Organikum<sup>91</sup> wird 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Acetanhydrid (Einsatz im Lösungsmittelmaßstab) umgesetzt. Vorteilhaft ist der niedrige Preis dieses Acetylierungsreagens, allerdings macht es dessen geringere Reaktivität notwendig, mit einem großen Überschuss zu arbeiten, wobei trotzdem die Ausbeute geringer ist als bei der Verwendung von Acetylchlorid. Ein weiterer Nachteil ist, dass die bei der Reaktion anfallende Essigsäure nicht vollständig aus dem Produkt entfernt werden kann, was eine säulenchromatische Trennung sehr aufwendig macht. Auch von Seiten der „atom economy“ ist diese Acetylierungsmethode nachteilig, da für jedes Äquivalent Acetylamid ebenso viel Essigsäure frei wird.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen aus dem vorigen Abschnitt.

### 3.9.1.3 Darstellung von 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (39)

Nachdem eine Acylierung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Carbonsäurechloriden schnell und in guten Ausbeuten abläuft, wird nun Malonsäuremethylesterchlorid in 1,4-Dioxan eingesetzt.

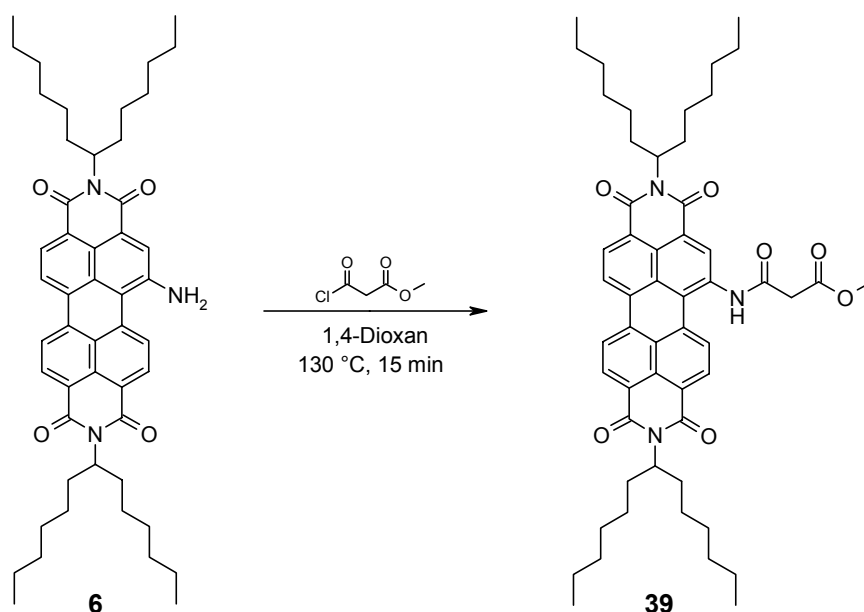


Abb. 74: Reaktion von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Malonsäuremethylesterchlorid

Das Produkt 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**39**) ist ein roter, orange fluoreszierender Farbstoff, der sich nur mit großem Aufwand säulenchromatographisch reinigen lässt.

Analog zum 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**38**) sind die Banden von **39** im **UV/Vis-Spektrum** hypsochrom verschoben, da die Donorwirkung der Aminogruppe durch die Amidbildung aufgehoben wird. Deshalb zeigt sich ein zum Acetamidylperylenebisimid **38** fast identisches, typisch strukturiertes Spektrum mit Maxima bei 493, 506 und 527 nm.

Die Verbindung zeigt eine starke **Fluoreszenz** bei 585 nm.

Das Auftreten der Amidbanden bei 3435, 3245 und 1594  $\text{cm}^{-1}$  im **IR-Spektrum** zeigt den Erfolg der Reaktion. Zusätzlich sind bei 1744 und 1252  $\text{cm}^{-1}$  die Banden der Estergruppe zu erkennen. Die Banden der Imidgruppe treten bei 1699 und 1658  $\text{cm}^{-1}$  auf, wobei letztere mit der bei ähnlicher Wellenzahl zu erwartenden Amidbande überlagert ist.

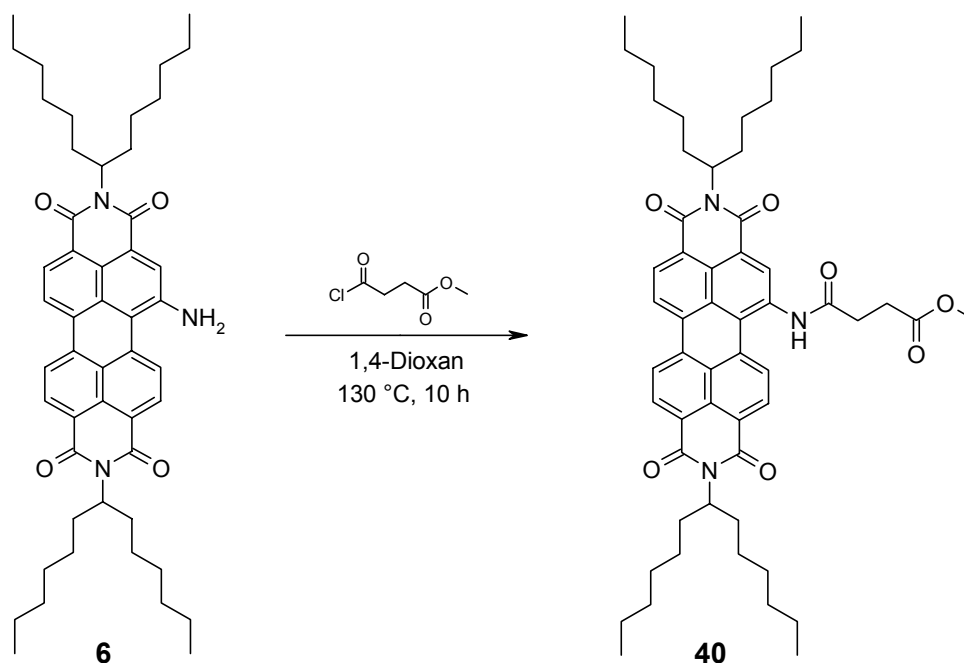
Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** tritt zusätzlich zu den Signalen der Perylenbisimide bei 3.70 ppm ein Singulett mit Integral von zwei Protonen auf, das zu den Methylenprotonen der Malonsäuregruppe gehört. Das Singulett bei 3.95 ppm entspricht den drei Protonen der Methoxygruppe.

Drei Peaks im  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** zeigen die Anwesenheit des Malonsäureesteramids auf: Bei 42.0 ppm das Kohlenstoffatom der Methylengruppe, die Signale bei 172.8 und 174.3 ppm geben die Carbonylkohlenstoffatome der Amid- und Estergruppe wieder.

Neben der typischen Fragmentierung der Perylenbisimide ist im **Massenspektrum** die Abspaltung des Malonsäureesterrestes ( $m/z = 586$ ) zu erkennen. Diese tritt sowohl vor als auch nach Abspaltung der sekundären Alkylketten auf.

#### **3.9.1.4 Darstellung von 1-(Bernsteinsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**40**)**

Durch den Einsatz von Bernsteinsäuremethylesterchlorid kann das um ein Kohlenstoffatom längere Homologe der vorhergehenden Verbindung synthetisiert werden. Die Reaktion wird ebenfalls in 1,4-Dioxan durchgeführt. Für eine befriedigende Ausbeute wird 10 Stunden gesiedet.



**Abb. 75: Reaktion von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) mit Bernsteinsäuremethylesterchlorid**

Es ergibt sich 1-(Bernsteinsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**40**) als roter, orange fluoreszierender Farbstoff, der im Gegensatz zu 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**39**) einfach säulenchromatisch zu reinigen ist. Nicht zuletzt dadurch ist die Ausbeute erheblich höher.

Wie schon bei den anderen acylierten Aminoperylenbisimiden sind auch hier die Absorptionen im **UV/Vis-Spektrum** hypsochrom auf 496, 507 und 530 nm verschoben.

Die Verbindung zeigt eine starke **Fluoreszenz** bei 583 nm.

Neu im **IR-Spektrum** sind die Banden für die Amidgruppe bei 3436, 3250, 1657 und 1594  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Estergruppe bei 1738 und 1249  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum** sind die vier Methylenprotonen des Bernsteinsäurerests als ein Singulett bei 2.92 ppm zu erkennen. Des weiteren sind die drei Protonen der Methoxygruppe bei 3.80 ppm sichtbar. Die typischen Signale der 1-Hexylheptylreste sind ebenso vorhanden wie die Signale für einen monosubstituierten Perylenbisimidkern mit sieben, zum Teil verbreiterten Signalen zwischen 8.37 und 9.18 ppm.

Das  **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum** zeigt bei 174.0 und 171.1 ppm die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome der Amid- und Estergruppe. Bei 165.3 und 164.7 ppm treten die Kohlenstoffatome der Imidgruppen auf. Die restlichen Signale im aromatischen Bereich ergeben typische

Verschiebungen der Kohlenstoffatome aus dem Perylenkern. Die Signale der Kohlenstoffatome zwischen Amid- und Estergruppe des Bernsteinsäureesteramidylrests fallen mit den Signalen für die direkt an die Imidstickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der 1-Hexylheptylreste bei 55.3 und 55.2 ppm zusammen. Das Kohlenstoffatom des Methylesters ergibt ein Signal bei 52.6 ppm. Die verbleibenden Signale zwischen 32.8 und 14.4 ppm gehören zu den 1-Hexylheptylresten.

Abweichend von den vorhergehenden Verbindungen wird im **Massenspektrum** zunächst der Methylester abgespalten, was zum Peak bei 851 u führt. Erst dann tritt das typische Zerfallsmuster der Perylenfarbstoffe (Abspaltung der sekundären Alkylketten, Peaks bei 670 und 488 u) auf. Ein weiterer Peak bei 766 u zeigt die Abspaltung der gesamten Bernsteinsäuremethylestergruppe.

### **3.9.2 Clar-Reaktion von 4-Phenyl-1,2,4-tiazolin-3,5-dion an 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure- 3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (38)**

Die Reaktion wird analog Abschnitt 3.4.1.1 (Seite 23) mit zehn Äquivalenten 4-PTAD in über Molsieb getrocknetem, siedendem Toluol unter Zusatz von *p*-Chloranil durchgeführt. Auch nach 24 h ist im Dünnschichtchromatogramm keine neue Verbindung zu erkennen. 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**38**) ist offensichtlich zu unreaktiv gegenüber einer Clar-Reaktion mit 4-PTAD.

Damit können über diesen Weg leider keine NIR-aktiven monofunktionalisierten Perylenfarbstoffe hergestellt werden.

## 4 Zusammenfassung

- Es konnte gezeigt werden, dass der von der nucleophilen Substitution her bekannte  $\alpha$ -Effekt auch zur Erzeugung hochwirksamer Donorgruppen in Farbstoffen geeignet ist. Mit diesen besonders starken Donorgruppen ist es möglich, die Absorption und Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe bathochrom bis in den NIR-Bereich zu verschieben. Diese neuen „ $\alpha$ -Effekt-Donorgruppen“ können elegant in einem Schritt durch Clar-Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD) in das Gerüst der Perylenfarbstoffe eingeführt werden.

Durch die Verwendung von in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslichem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) als Edukt für die Clar-Reaktionen mit 4-PTAD konnten die ebenfalls sehr gut löslichen Farbstoffe **17** bzw. **18** mit NIR-Eigenschaften erhalten werden.

Die einfache Clar-Reaktion von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an den Bichromophor 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) lieferte ein Gemisch zweier isomerer Farbstoffe, das über den gesamten sichtbaren Bereich des Lichts absorbiert und im nahen Infrarot fluoresziert.

- Die Erweiterung der Clar-Reaktion auf Perylenlactamimide wie z.B. **4** ergab nur schwerlösliche Produkte, die nicht von den Nebenprodukten getrennt werden konnten. Eine Ausweitung der Reaktion auf die verglichen mit Perylenbisimiden reaktiveren Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimide) (**10**) war erfolgreich und lieferte neben den oben angesprochenen NIR-aktiven Fluoreszenzfarbstoffen **21** und **22** neue im sichtbaren Bereich fluoreszierende Farbstoffe wie Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (**19**), Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (**20**) und Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7-dicarbonsäure-6,7-(1-hexylheptylimid) (**23**). Die Diels-Alder-Addukte des einfacher darzustellenden Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenylimids) (**8**) erwiesen sich als sehr schwerlösliche Verbindungen.
- Die Darstellung von am Kern nicht substituierten Coronenbisimiden über die Clar-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid an Benzo[ghi]perylenebisimide gelang nicht. Auch die reaktiveren Monoimide ermöglichten keinen Zugang zu Coronenmonoimiden.
- Es konnte ein neuer Weg zum bichromophoren 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) gefunden werden, der es ermöglicht, auch größere Mengen von

diesem Intensiv-Fluoreszenzfarbstoff darzustellen. Sein großer Stokes-Shift verbunden mit hohem Extinktionskoeffizienten macht diese Verbindung für Fluoreszenzanwendungen sehr interessant.

- Aus diesem Bichromophor **24** konnte in hoher Ausbeute und präparativ nutzbarer Menge Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**27**) dargestellt werden. Damit ist ein präparativer Zugang für Quaterrylenderivate geschaffen, die vorher nur in sehr schlechten Ausbeuten darstellbar waren und damit lediglich zu analytischen Zwecken zur Verfügung standen.
- Durch gezielte Abbaureaktion von **11** wurde als neuer *cis*-Azofarbstoff 11,12-Diaza-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**28**) erhalten. Dieser Farbstoff kann analog zu Hammett  $H_0$ -Indikatorfarbstoffen eingesetzt werden. Bei Säurezugabe beginnt der Farbstoff zu fluoreszieren. Das analoge aus **12** dargestellte 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)-1,2-phenylimid (**29**) zeigt auch ohne Säurezugabe Fluoreszenz, hier sogar im nahen Infrarot.
- Es konnten neue Perylenfarbstoffe mit Amino-Donorgruppen synthetisiert werden. Einerseits wurden durch Nitrierung mit Distickstofftetroxid in Dichlormethan unter katalytischer Wirkung von Methansulfonsäure zweifach substituierte Perylenbisimide dargestellt. Aus diesen Dinitroverbindungen wurden durch Reduktion Diaminoperylenbisimide erhalten. Andererseits kann das Benzo[ghi]perylenebisimid **14** über die oben genannte Methode auf einfache Weise nitriert werden. Es erfolgt keine Nitrierung in der Bay-Region, sondern nur eine einfache Substitution des Wasserstoffatoms an der 11-Position. Die Reduktion dieser Nitroverbindung (**34**) lieferte das Aminobenzo[ghi]perylenebisimid **35**, das mit Iodmethan zum Dimethylaminobenzo[ghi]perylenebisimid **36** weiter umgesetzt wurde.
- Das Aminoperylenbisimid **6** kann mit Carbonsäuren Amide bilden. Durch die Verwendung von Dicarbonsäurederivaten ist eine Monofunktionalisierung mit Carboxyl-Ankergruppen möglich. Die Acylierung von **6** mit Acetylchlorid liefert das 1-Acetamidylperylenebisimid (**38**) in hohen Ausbeuten. Die Ausweitung dieser Reaktion auf Malonsäuremethylesterchlorid und Bernsteinsäuremethylesterchlorid lieferte die entsprechenden substituierten Perylenbisimide **39** bzw. **40**. Über diesen Weg ist eine Monofunktionalisierung der Perylenfarbstoffe mit Carboxyl-Ankergruppen möglich. Eine analoge Umsetzung dieser Perylenamidbisimide mit 4-PTAD gelingt aufgrund der schlechten Dieneigenschaften dieser Verbindungen nicht.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Hinweise

#### 5.1.1 Analytik

FT-Infrarotspektren:	Perkin Elmer Spectrum 1000
NMR-Spektren:	Bruker ARX 300 (300 MHz) Bruker ARX 600 (600 MHz)
Massenspektren:	Varian SM 1B Finnigan MAT 90
UV/Vis-Spektren:	Bruins Instruments Omega 20
Fluoreszenzspektren:	Perkin Elmer FS 3000 Perkin Elmer LS 50B Jobin-Yvon Fluorolog 3 mit R5108 PMT
Fluoreszenzquantenausbeuten <sup>3</sup> :	gemessen in Chloroform mit Bruins Instruments Omega 20 und Perkin Elmer FS 3000 (totalkorrigiert), bezogen auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10- bis-(1-hexylheptylimid) (100 %) als Standard
Schmelzpunkte:	Stuart Scientific SMP 10
Elementaranalysen:	Mikrochemisches Labor des Organischen Instituts

#### 5.1.2 Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, sind die verwendeten Chemikalien im Fachhandel erhältlich.

7-Aminotridecan<sup>5,6,51</sup>, 2,5-Di-*tert*-butylanilin<sup>7,8,51,52,53,54</sup> sowie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-nonyldecylimid)<sup>5</sup> wurden im Rahmen des Polymer-Praktikums<sup>92</sup> der Ludwig-Maximilians-Universität dargestellt.

Für Synthesen und Reinigungen wurden Lösungsmittel technischer Qualität verwendet, die gegebenenfalls einmal destilliert, sowie – falls erforderlich – mit jeweils üblichen Methoden getrocknet wurden.

UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmessungen wurden in Lösungsmitteln spektroskopischer Qualität durchgeführt.

### **5.1.3 Reinigungsmethoden**

#### **5.1.3.1 Dünnschichtchromatographie**

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden Fertigfolien Alugram SIL G/UV<sub>254</sub> (Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator, Schichtdicke 0.25 mm) der Firma Merck verwendet.

#### **5.1.3.2 Säulenchromatographie**

Zur präparativen Reinigung wurden Glassäulen verschiedener Abmessungen, je nach zu trennender Substanzmenge eingesetzt. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM der Firma Fluka, bzw. 0.063–0.200 mm Korngröße der Firma Merck).

#### **5.1.3.3 Chromatotron<sup>93,94</sup>**

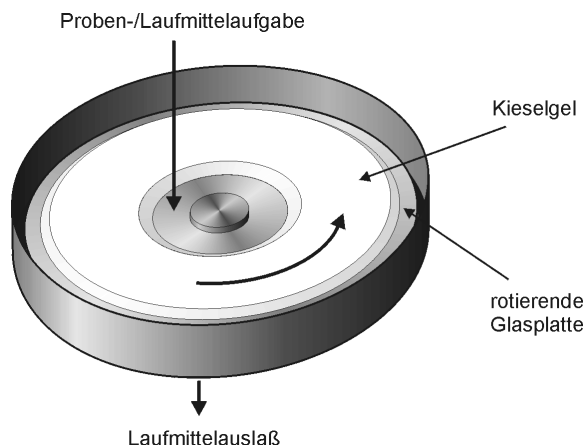
Das Chromatotron ist eine Vorrichtung zur Durchführung der „radialen Dickschichtchromatographie“ mit Aluminiumoxid oder Kieselgel als Trägermaterialien. Durch die Rotation der Chromatographieplatte führt die Zentrifugalkraft zu einer beschleunigten und besseren Auftrennung verglichen mit der normalen Säulenchromatographie.

In dieser Arbeit kamen lediglich Kieselgelplatten zur Verwendung, die jeweils frisch bereitete wurden. Dafür wird auf die gut gereinigte Glasträgerplatte eine Mischung aus 125 g gips-haltigem Kieselgel (Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> gipshaltig mit Fluoreszenzindikator der Firma Merck) und 230 ml destilliertem Wasser gegossen. Nach langsamer Trocknung an Luft über einen Zeitraum von etwa einer Woche wird die Platte mit einem Radialhobel auf eine gleichmäßig Stärke von 4 mm gebracht.

Die Platte wird in das Chromatotron eingesetzt, das Gerät gestartet und Laufmittel zur Befeuchtung der Platte aufgegeben. Nachdem am Auslass Laufmittel austritt, wird das in wenig Laufmittel gelöste Substanzgemisch auf die rotierende Platte aufgebracht und weiter gleichmäßig Laufmittel zugeführt. Die Substanzen trennen sich dann im Laufe der Zeit bei rotierender Platte idealerweise in Form konzentrischer Ringe auf, die langsam zum Platten-



rand wandern. Dort tropft das Laufmittel mit den getrennten Substanzen ab und kann über den Laufmittelauslass fraktioniert aufgefangen werden.



**Abb. 76: Prinzip des Chromatotrons**

Das Chromatotron bietet gegenüber einer herkömmlichen Trennung mit einer Chromatographiesäule einige Vorteile: oftmals lassen sich Substanzgemische trennen, die mit einer Säule nicht trennbar sind, auch geringe Mengen lassen sich noch gut verarbeiten, da nur sehr wenig Substanz auf der Platte verloren geht. Nicht zuletzt wird wesentlich weniger Laufmittel benötigt, und die Trennung läuft schneller. Ein Nachteil aber ist die durch den Gipsanteil verursachte schlechte Vergleichbarkeit des Laufverhaltens mit Dünnschichtchromatogrammen insbesondere von Verbindungen mit höherer Polarität.

## 5.2 Darstellung der Vorstufen

### 5.2.1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimide

#### 5.2.1.1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (2)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) (10.0 g, 25.5 mmol) wird mit 7-Aminotridecan (10.7 g, 60.0 mmol) in geschmolzenem Imidazol (50 g) eine Stunde bei 120 bis 130 °C gerührt. Die noch warme Reaktionsmischung wird mit Ethanol (1 l) in Salzsäure (2 l, 2M) gespült und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der entstandene dunkelrote Feststoff getrocknet und mit Chloroform über eine Extraktionshülse extrahiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als flüssige Phase gereinigt. Man erhält Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**2**) als leuchtend roten Feststoff.

**Ausb.:**

10.2 g (53.2 %).

**Schmp.:**

156 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.7.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2955\text{cm}^{-1}$  s, 2927 s, 2957 s, 1698 s, 1657 s, 1594 s, 1578 m, 1458 w, 1435 w, 1406 m, 1339 s, 1252 m, 1210 w, 1174 w, 1107 w, 961 w, 851 w, 810 m, 747 m, 726 w, 622 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.80$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.31 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.87 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.23 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.19 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.63 [d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H, Perylen], 8.72 [br. d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 423 nm (0.06), 458 (0.21), 490 (0.59), 526 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 540$  nm, 575.

### 5.2.1.2 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (3)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) (4.0 g, 10 mmol) wird mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin (6.3 g, 31 mmol) und Zinkacetat-Dihydrat (1.4 g, 6.3 mmol) in geschmolzenem Imidazol (20 g) vier Stunden bei 120 – 130 °C gerührt. Die noch warme Reaktionsmischung wird mit Ethanol (75 ml) in Salzsäure (150 ml 2M) gespült und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der entstandene dunkelrote Feststoff getrocknet und mit Dichlormethan über eine Extraktionshülse extrahiert. Das Rohprodukt wird nach Einengen säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als flüssige Phase gereinigt. Man erhält Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (**3**) als leuchtend orange-roten Feststoff.

#### Ausb.:

6.7 g (88 %).

#### Schmp.:

> 300 °C.

#### $R_f$ (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

0.7.

#### IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3079 \text{ cm}^{-1}$  w, 2963 m, 2914 w, 2870 w, 1708 s, 1670 s, 1594 s, 1579 m, 1506 w, 1482 w, 1429 w, 1401 m, 1345 s, 1354 s, 1253 m, 1199 w, 1177 w, 1138 w, 1177 w, 1138 w, 1122 w, 970 m, 854 w, 794 w, 812 m, 751 m, 732 w, 652 w, 502 w.

#### $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 1.31$  [s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.34 [s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ], 7.04 [d,  $^4J = 2.3$  Hz, 2 H, Phenyl], 7.48 [dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2 H, Phenyl], 7.61 [d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Phenyl], 8.74 [m, 8 H, Perylen].

#### UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):

$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel.}}) = 432 \text{ nm} (0.06), 459 (0.22), 490 (0.60), 527 (1.0).$

#### Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):

$\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 574.$

### 5.2.2 *N,N'*-Di(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3-aminoperylen-4,9,10-tricarbonsäure-3,4-lactam-9,10-imid (4)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (3) (2.8 g, 3.8 mmol) werden mit Kaliumhydroxid (Pulver, 85 proz., 6.0 g, 0.11 mol) in einer Mischung aus DMSO (34 ml) und Methanol (51 ml) drei Stunden auf 100 °C erhitzt. Zur erkalteten Reaktionsmischung werden 500 ml Wasser zugegeben und mit 2M Salzsäure neutralisiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen wird der Rückstand mit Ethanol (700 ml) und konzentrierter Salzsäure (100 ml) zwei Stunden gesiedet. Der Ansatz wird abgekühlt, mit Wasser (1 l) versetzt, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Trocknung bei 80 °C im Trockenschrank liefert einen violetten Feststoff, der mit Dichlormethan an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt wird. Man erhält *N,N'*-Di(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3-aminoperylen-4,9,10-tricarbonsäure-9,10-imid (4) als schwarz-violetten Feststoff.

**Ausb.:**

2.5 g (90 %).

**Schmp.:**

> 250 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.4.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3065  $\text{cm}^{-1}$  w, 2962 m, 2868 w, 1721 s, 1704 s, 1668 s, 1627 w, 1583 s, 1491 s, 1461 m, 1402 m, 1358 s, 1321 w, 1285 w, 1247 m, 1201 w, 1169 w, 1148 w, 1069 w, 965 w, 820 m, 807 w, 647 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta$  = 1.33 [s, 36 H,  $\text{CH}_3$ ], 6.73 [d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H, Perylen], 7.03 [s, 1H, Phenyl], 7.12 [d,  $^3J$  = 7.3 Hz, Phenyl], 7.44 – 7.65 [m, 4 H, Phenyl], 8.27 [d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H, Perylen], 8.40 [d,  $^3J$  = 6.7 Hz, 1 H, Perylen], 8.57 – 8.73 [m, 5 H, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 328 nm (0.86), 362 (0.86), 389 (0.88), 403 (0.89), 540 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 640 nm.

### 5.2.3 Darstellung von 1-Nitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (5) und 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6)<sup>42</sup>

#### 5.2.3.1 Herstellung der Distickstofftetroxid-Lösung

Blei(II)nitrat wird mit einem Bunsenbrenner stark erhitzt. Die entstehenden nitrosen Gase werden über eine Sicherheitswaschflasche in einen Kolben mit 250 ml Dichlormethan geleitet, bis über der Flüssigkeit braune Dämpfe erkennbar sind. Die entweichenden nitrosen Gase werden in einem Waschflaschensystem mit Sicherheitswaschflasche in Kalilauge aufgefangen. Durch Titration mehrerer Lösungen wird festgestellt, dass eine gesättigte Distickstofftetroxid-Lösung in Dichlormethan etwa 0.25 bis 0.28 molar ist. Die Titration wird wie folgt durchgeführt: 10 ml der Lösung werden mit Wasserstoffperoxid (10 ml, 30 proz.) geschüttelt, bis die hellbraune Farbe der Lösung verschwindet. Dabei wird das Distickstofftetroxid zu Salpetersäure oxidiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase dreimal mit Wasser (je 10 ml) extrahiert. Die Salpetersäure in den vereinigten wässrigen Phasen wird mit Natronlauge (0.1 M) gegen Phenolphthalein titriert. Aus dem Verbrauch an Natronlauge ergibt sich der Gehalt an Stickstoffdioxid, die Hälfte dieses Wertes ist der zu bestimmende Gehalt an Distickstofftetroxid.

#### 5.2.3.2 1-Nitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (5)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) (3.00 g, 3.98 mmol) wird in Dichlormethan (10 ml) gelöst. Nach Zugabe von Methansulfonsäure (1 ml) und Distickstofftetroxid-Lösung in Dichlormethan (100 ml, etwa 0.25 M) wird bei Raumtemperatur 20 min gerührt. Dabei wird der Reaktionsverlauf mit Dünnschichtchromatographie verfolgt. Wenn kein Edukt mehr sichtbar ist, wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser (100 ml) gestoppt. Die organische Phase wird abgetrennt und mehrfach mit Wasser (je 50 ml) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgedampft und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Dabei eluiert 1-Nitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (5) als erste Fraktion in Form einer tiefroten, nicht fluoreszierenden Lösung. Nach Eindampfen erhält man Produkt als dunkelroten Feststoff.

**Ausb.:**

3.02 g (94.8 %).

**Schmp.:**

120 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.8.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3048  $\text{cm}^{-1}$  w, 2955 s, 2927 s, 2857 s, 1703 s, 1661 s, 1596 s, 1537 s, 1457 m, 1427 m, 1405 s, 1337 s, 1251 s, 1209 w, 1179 m, 1112 w, 973 w, 920 w, 855 w, 812 m, 746 m.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta$  = 0.80 [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.22 – 1.30 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.85 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.23 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.17 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.25 [d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H, Perylen], 8.59 [br. d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H, Perylen], 8.71 – 8.77 [m, 5 H, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 490 nm (0.67), 523 (1.0).

**5.2.3.3 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-  
3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6)**

1-Nitroperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**5**) (3.00 g, 3.75 mmol) wird in 100 ml siedendem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von Eisenpulver (1.47 g, 26.3 mmol) und 15 ml konzentrierter Salzsäure wird 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nachdem im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr sichtbar ist, wird abgekühlt, mit 150 ml Wasser versetzt, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und getrocknet. Zur Reinigung wird mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert. Man erhält 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**6**) als dunkelvioletten Feststoff.

**Ausb.:**

2.08 g (72.1 %).

**Schmp.:**

92 – 94 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.3.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3350 \text{ cm}^{-1}$  m, 3242 m, 3047 w, 2954 s, 2926 s, 2856 s, 1694 s, 1653 s, 1616 m, 1590 s, 1573 m, 1510 m, 1463 m, 1429 s, 1397 m, 1373 m, 1339 s, 1311 m, 1269 m, 1252 m, 1178 m, 1122 w, 1084 m, 1062 w, 979 w, 846 w, 809 m, 750 w, 725 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.82$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.31 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.84 [m, 4 H,  $\text{CH-CH}_2$ ], 2.23 [m, 4 H,  $\text{CH-CH}_2$ ], 5.18 [br. m, 4 H,  $\text{N-CH-(CH}_2)_2$  und  $\text{NH}_2$ ], 8.17 [s, 1 H, Perylen], 8.49 – 8.55 [m, 3 H, Perylen], 8.64 [br. s, 2 H, Perylen], 8.87 [d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1 H, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 276 nm (0.79), 420 (0.32), 571 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 684 \text{ nm}$ .

## 5.2.4 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) (5.55 g, 7.35 mmol) werden in *tert*-Butanol (60 ml) auf 100 °C erwärmt und nach Zugabe von Kaliumhydroxid (Pulver, 85proz., 1.65 g, 29.4 mmol) 15 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Verseifung wird durch Zugabe von Eisessig (100 ml) und Salzsäure (2 M, 100 ml) gestoppt. Der dadurch entstehende rote Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel, wobei zunächst nicht umgesetztes Edukt und als Nebenprodukt in geringer Menge entstandenes Lactamimid mit Chloroform als Laufmittel entfernt wird. Das Produkt wird mit einer Chloroform/Eisessig-Mischung (10:1) eluiert. Man erhält Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7) als dunkelroten Feststoff.

**Ausb.:**

2.99 g (70.6 %).

**Schmp.:**

> 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.1.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ /Eisessig, 10:1):**

0.9.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$  m, 2927 s, 2857 m, 1771 s, 1734 s, 1701 s, 1660 s, 1620 w, 1596 s, 1580 w, 1511 w, 1460 w, 1405 s, 1357 m, 1321 s, 1268 w, 1250 m, 1125 w, 1025 m, 850 w, 811 s, 739 s.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.82$  [t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 [m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.87 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.24 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.18 [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.66 [m, 8 H, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 456 nm (0.29), 486 (0.65), 522 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ , 570.

## 5.2.5 Perylen-3,4-dicarbonsäurederivate<sup>57</sup>

### 5.2.5.1 Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (8)

In einem 100 ml fassenden Autoklav wird eine Mischung aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (3.66 g, 9.34 mmol) (**1**), Imidazol (18.7 g, 275 mmol), Zinkacetat-Dihydrat (1.32 g, 5.94 mmol), Wasser (8.00 g, 450 mmol) und 2,5-Di-*tert*-butylanilin (1.05 g, 5.12 mmol) 24 h auf 190 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird der Autoklaveninhalt mit Ethanol in Salzsäure (200 ml, 2 M) gespült und gesiedet, bis kein Ethanol mehr abdampft. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und mit Kaliumcarbonat-Lösung (10 proz.) eine Stunde lang unter starkem Rühren gesiedet. Die Mischung wird abfiltriert, der Rückstand getrocknet und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Man erhält Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (**8**) als roten Feststoff.

**Ausb.:**

2.53 g (53.8 %).



**Schmp.:**

> 300 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.8.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2963 \text{ cm}^{-1}$  s, 2907 w, 2867 w, 1702 s, 1664 s, 1652 s, 1590 m, 1578 m, 1465 w, 1398 w, 1359 s, 1293 w, 1273 w, 1247 m, 831 s, 810 m, 759 m.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 1.31$  [s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.34 [s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ], 7.04 [d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, Phenyl], 7.45 [dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, Phenyl], 7.59 [d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1 H, Phenyl], 7.62 [t, 2 H,  $^3J = 7.7$  Hz, Perylen], 7.90 [d, 2 H,  $^3J = 7.7$  Hz, Perylen], 8.42 [d, 2 H,  $^3J = 8.2$  Hz, Perylen], 8.44 [d, 2 H,  $^3J = 7.7$  Hz, Perylen], 8.63 [d, 2 H,  $^3J = 8.2$  Hz, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 489 nm (1.0), 512 (0.95).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 535$  nm, 576.

**5.2.5.2 Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid (9)**

Zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid (85 proz., 30 g, 0.54 mol) in Ethanol (100 ml) wird Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-*tert*-butylphenylimid) (**8**) (3.5 g, 6.9 mmol) gegeben. Der Ansatz wird so lange gesiedet, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr erkennbar ist (etwa 1 h), anschließend in Salzsäure (700 ml, 2 M) gegossen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wird der Rückstand in Kaliumcarbonatlösung (5 proz., 300 ml) aufgekocht und filtriert. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis keine Fluoreszenz mehr im Filtrat sichtbar ist. Zur Isolierung des Produkts wird das Filtrat mit Salzsäure (konz.) angesäuert, abfiltriert und getrocknet. Man erhält Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid (**9**) als dunkelbraunen Feststoff.

**Ausb.:**

1.8 g (80 %).

**Schmp.:**

> 250 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.0.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3649 \text{ cm}^{-1}$  w, 3405 m br, 1592 s, 1549 s, 1503 w, 1447 w, 1416 s, 1370 s, 1344 m, 842 w, 812 s, 776 m, 768 m.

### **5.2.5.3 Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (10)**

#### **5.2.5.3.1 Darstellung durch Kondensation mit 7-Aminotridecan**

Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid (**9**) (2.00 g, 6.21 mmol) und 7-Aminotridecan (1.60 g, 8.04 mmol) werden in geschmolzenem Imidazol (15 g) 4 h auf 130 °C erhitzt. Nach Zugabe von Ethanol (100 ml) und Salzsäure (2 M, 50 ml) wird filtriert, getrocknet und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Man erhält Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) als leuchtend orangeroten Feststoff.

#### **5.2.5.3.2 Darstellung durch Decarboxylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (7)**

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**7**) (1.00 g, 1.75 mmol) werden mit Kupfer (Pulver, 650 mg, 10.3 mmol) in 3-Picolin (50 ml) unter Stickstoffatmosphäre 24 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf Salzsäure (2 M, 250 ml) gegossen und 1 h lang gerührt. Nach Filtration und Trocknung im Trockenschrank bei 90 °C wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Neben geringen Mengen an 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) erhält man Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) als orangeroten Farbstoff.

#### **5.2.5.3.3 Spektroskopische Daten von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (10)**

**Ausb.:**

2.56 g (81.9 %, Darstellung nach Abschnitt 5.2.5.3.1),

620 mg (70.4 %, Darstellung nach Abschnitt 5.2.5.3.2).

**Schmp.:**

167 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.85.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$  w, 2960 m, 2930 s, 2860 m, 1690 s, 1650 s, 1595 m, 1578 w, 1460 w, 1360 s, 1250 m, 1175 w, 815 s, 760 s.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.82$  [t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.17 – 1.38 [m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.84 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.25 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.20 [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.56 [t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Perylen], 7.82 [d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Perylen], 8.29 [d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Perylen], 8.32 [d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Perylen], 8.50 [br. d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Perylen].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 506 nm (0.96), 484 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ , 568.

## 5.2.6 Darstellung von Benzo[ghi]perylenderivaten

### 5.2.6.1 Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-anhydrid (13)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) (3.00 g, 3.97 mmol) wird in geschmolzenem, ca. 95 °C warmem Maleinsäureanhydrid (50.0 g, 510 mmol) unter Zugabe einiger Milliliter Chloroform gelöst. Nach Zugabe von *p*-Chloranil (1.94 g, 7.94 mmol) wird der Ansatz offen erhitzt, bis die Temperatur im Kolben 125 °C erreicht hat. Unter Rückflußkühlung wird 7 Tage weiter erhitzt. Noch im Kolben verbliebenes Chloroform löst das verdampfende Maleinsäureanhydrid wieder aus dem Kühler und wäscht es in den Kolben zurück. Da aber trotz Kühlung gewisse Mengen Chloroform abdampfen, werden zwischenzeitlich wenige Milliliter Chloroform zugesetzt. Der noch warme Ansatz wird unter starkem Rühren in Salzsäure (2 M, 500 ml) gegossen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur 24 h lang gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule aufgetragen. Zunächst wird nicht umgesetztes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) und *p*-Chloranil mit Chloroform eluiert,

dann wird die Chromatographie mit einer Mischung aus Chloroform mit 5 % Eisessig fortgesetzt, um das Produkt zu erhalten. Man erhält Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-anhydrid (**13**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs.

**Ausb.:**

2.24 g (66.5 %).

**Schmp.:**

> 200 °C, Zersetzung.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.0.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ /Eisessig 5 %):**

0.0 – 0.6.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$  s, 2928 s, 2857 s, 847 m, 1775 s, 1708 s, 1665 m, 1596 m, 1523 w, 1458 m, 1415 m, 1366 s, 1321 s, 1296 m, 1282 m, 1248 w, 1212 m, 1166 m, 1025 w, 938 w, 911 w, 850 w, 813 m, 794 w, 764 m, 749 m, 725 w, 694 w, 660 m, 837 w, 586 w, 530 w, 430 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.80$  [t,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.35 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.29 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.27 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 9.24 [br. d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, Kern], 9.48 [d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, Kern], 9.48 [s, 2 H, Kern].

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 332 nm (0.40), 370 (0.19), 413 (0.24), 438 (0.68), 468 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 481 \text{ nm}$ , 508, 550.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 848 (33) [ $\text{M}^+$ ], 831 (3), 763 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ], 667 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 649 (2), 583 (3) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ], 485 (78) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 413 (19), 395 (9), 248 (4), 149 (9), 97 (4), 83 (11), 69 (8), 55 (11).

### 5.2.6.2 Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (14)

Zu einer Lösung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-anhydrid (**13**) (2.54g, 3.00 mmol) in 50 ml 3-Picolin wird Kupferpulver (1.91 g, 30.0 mmol) gegeben und der Ansatz 72 h unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gesiedet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Salzsäure (2M, 50 ml) zugegeben und 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Man erhält Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**14**) als leuchtenden orangefarbenen Feststoff.

#### Ausb.:

1.13 g (48.4 %).

#### Schmp.:

287 °C.

#### $R_f$ (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):

0.8.

#### IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3074 \text{ cm}^{-1}$  w, 2958 s, 2927 s, 2856 s, 1703 s, 1663 s, 1628 m, 1597 m, 1499 w, 1458 w, 1410 m, 1361 s, 1317 s, 1256 m, 1233 w, 1178 w, 1118 w, 928 m, 842 w, 808 s, 746 m, 722 w, 642 w, 588 w.

#### $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 0.82$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.36 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.35 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.32 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.68 [s, 2 H, Kern], 9.05 [br. d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Kern], 9.25 [d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Kern], 9.35 [s, 2 H, Kern].

#### UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):

$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel.}}) = 279 \text{ nm} (0.40), 287 (0.44), 300 (0.37), 388 (0.06), 413 (0.23), 439 (0.61), 468 (1.0).$

#### Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):

$\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}, 510, 549.$

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 779 (43) [ $M^+$ ], 761 (5), 694 (4) [ $M^+ - C_6H_{13}$ ], 598 (41) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 496 (5) [ $M^+ - C_{13}H_{27} - C_6H_{13}$ ], 414 (100) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 397 (9), 182 (3), 83 (3), 69 (8), 55 (14).

### **5.2.7 Versuch der Darstellung von Coronen-4,5,10,11-tetracarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)**

Eine Mischung aus Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**14**) (250 mg, 0.321 mmol) und *p*-Chloranil (157 mg, 0.642 mmol) wird in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid (10.0 g, 102 mmol) auf 120 °C erhitzt. Die Reaktion wird sechs Wochen bei dieser Temperatur gehalten und täglich dünnschichtchromatographisch überwacht.

Maleinsäureanhydrid verdampft merklich bei dieser Temperatur und kristallisiert in Form langer Nadeln im Kühler aus. Ein Zusatz von etwa 1 ml Chloroform spült das Dienophil wieder in den Kolben zurück. Über die lange Reaktionszeit hinweg geht dieses Chloroform verloren, daher wird die Zugabe mehrfach wiederholt.

Nachdem nach sechs Wochen im Dünnschichtchromatogramm kein neues Produkt (auch kein extrem langsam laufendes wie bei der Synthese von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**13**) zu erkennen ist, wird die Reaktion abgebrochen. Bei der Aufarbeitung durch Fällern mit Salzsäure (2 M, 100 ml), Filtrieren, Trocknen und säulenchromatographische Reinigung kann neben braunen Zersetzungsprodukten nur das Edukt wieder zurückgewonnen werden.

## 5.3 Clar-Reaktionen

### 5.3.1 Variation des Dienophils

#### 5.3.1.1 Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

Zur siedenden Lösung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2**) (2.26 g, 3.00 mmol) und *p*-Chloranil (723 mg, 3.00 mmol) in über Molsieb 4 Å getrocknetem Toluol wird 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (5.25 g, 30.0 mmol) gegeben. Nach 10 h Sieden wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Das Produkt der zweifachen Diels-Alder-Reaktion kann durch Aceton-Zusatz eluiert werden. Durch Eindampfen und Ausfällen mit Methanol ergeben sich dunkelgrünes 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) und blaues 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (**12**) als pulverförmige Feststoffe.

**11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**)<sup>42</sup>:**

**Ausb.:**

1.36 g (48.9 %).

**Schmp.:**

> 300 °C.

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>):**

0.2.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3104 cm<sup>-1</sup> w, 2955 s, 2928 s, 2857 s, 1773 m, 1727 s, 1702 s, 1662 s, 1600 s, 1578 s, 1502 s, 1458 m, 1422 s, 1394 s, 1378 s, 1339 s, 1301 s, 1282 m, 1243 m, 1207 w, 1179 w, 1146 w, 1119 w, 1087 w, 976 w, 928 w, 850 w, 809 m, 744 m, 730 m, 687 w, 645 w, 537 w, 504 w

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**

$\delta$  = 0.83 [t, 12H, CH<sub>3</sub>], 1.20 – 1.35 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>], 1.85 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.18 [m, 4 H,

CH–CH<sub>2</sub>], 5.12 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.50 [t, 1 H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, Phenyl], 7.58 [t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, Phenyl], 7.65 [d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, Phenyl], 8.30 [d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, Kern], 8.43 [d br., 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, Kern], 9.35 [s br., 2 H, Kern].

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

λ<sub>max</sub> (I<sub>rel.</sub>) = 291 nm (1.0), 298 sh (0.92), 347 (0.20), 357 sh (0.19), 396 (0.13), 419 (0.23), 443 (0.43), 648 (0.28), 692 sh (0.23).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

λ<sub>max</sub> = 784 nm, 886.

**MS (70 eV):**

*m/z* (%): 929 (23), 928 (68), 927 (100) [M<sup>+</sup>], 910 (6) [M<sup>+</sup> – OH], 747 (11), 746 (21), 745 (23) [M<sup>+12</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 728 (6) [M<sup>+</sup> – OH – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 565 (17), 564 (38), 563 (42) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 418 (12), 417 (44), 416 (53) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO – CO], 399 (14).

**1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (12):**

**Ausb.:**

657 mg (19.9 %).

**Schmp.:**

> 300 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>):**

0.1.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3110 cm<sup>-1</sup> w, 2955 m, 2927 m, 2856 m, 1776 m, 1731 s, 1704 m, 1662 s, 1603 m, 1574 m, 1500 s, 1459 m, 1431 m, 1400 s, 1367 s, 1301 s, 1231 m, 1175 m, 1075 w, 1026 w, 984 w, 924 m, 837 w, 808 m, 753 m, 730 m, 688 w, 643 m, 600 w, 546 w, 504 m.

**<sup>1</sup>H NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 MHz):**

δ = 0.83 [t, 12 H, CH<sub>3</sub>], 1.20 – 1.35 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>], 1.80 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.12 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 5.03 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.48 [m, 2 H, Phenyl], 7.55 [m, 4 H, Phenyl], 7.60 [m, 4 H, Phenyl], 9.06 [s br., 4 H, Kern].



**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 310 nm (1.0), 357 sh (0.13), 395 (0.04), 418 (0.03), 443 (0.01), 644 sh (0.07), 706 (0.15), 780 (0.19).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}$  = 836 nm, 934.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 1100 (22) [ $M^+$ ], 918 (14) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 736 (6) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 589 (4) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27} - C_6H_5NCO - CO$ ], 530 (9), 265 (8), 182 (27), 119 (21), 111 (12), 97 (36), 84 (27), 83 (56), 82 (10), 81 (7), 71 (17), 70 (61), 69 (100), 67 (18), 57 (40).

<b>C<sub>66</sub>H<sub>68</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (1101.3):</b>	Ber.	C	71.98	H	6.22	N	10.17
	Gef.	C	71.79	H	6.34	N	10.09.

### 5.3.1.2 Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) mit *N*-Phenylmaleinimid

Zu bei 100 °C geschmolzenem *N*-Phenylmaleinimid wird Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) (0.50 g, 0.66 mmol) und *p*-Chloranil (0.32 g, 1.3 mmol) gegeben und auf 120 °C erhitzt. Um verdampfendes *N*-Phenylmaleinimid wieder aus dem Kühler zurück in den Kolben zu spülen, wird wenig Chloroform zugesetzt. Nach drei Tagen wird der Ansatz abgekühlt und mit etwa 10 ml Chloroform sowie 200 ml Methanol versetzt. Nicht umgesetztes Dienophil bleibt in Lösung, der Farbstoff fällt hingegen aus und wird abfiltriert. Eine Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Chloroform an Kieselgel. Man erhält einen leuchtend orangegelben Farbstoff.

**Ausb.:**

0.61 g (94 %).

**Schmp.:**

> 295 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>):**

0.8.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3076 cm<sup>-1</sup> w, 2956 s, 2928 s, 2857 s, 1773 w, 1717 s, 1665 s, 1626 m, 1596 m, 1501 m,

1458 w, 1414 m, 1376 s, 1319 s, 1276 w, 1242 w, 1204 w, 1178 w, 1157 w, 1120 w, 945 m, 848 w, 812 m, 766 m, 688 w, 660 w, 627 w, 530 w.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta$  = 0.84 [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.26 – 1.39 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.98 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.37 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.36 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.55 [t, 1 H,  $^3J = 7.1$  Hz, Phenyl], 7.67 [t, 2 H,  $^3J = 7.1$  Hz, Phenyl], 7.78 [d, 2 H,  $^3J = 7.1$  Hz, Phenyl], 9.06 [d, 2 H,  $^3J = 8.2$  Hz, Kern], 9.09 [d, 2 H,  $^3J = 8.2$  Hz, Kern], 10.24 [d br., 2 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta$  = 14.1, 22.6, 27.1, 27.3, 29.3, 31.8, 32.4, 55.4, 56.0, 119.4, 122.7, 123.6, 124.4, 124.9, 126.7, 126.9, 127.1, 127.3, 127.8, 128.4, 129.3, 129.4, 131.3, 132.6, 163.8, 166.8, 167.0.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 315 \text{ nm} (19100)$ , 363 sh (30680), 379 (43880), 411 (17280), 436 (34560), 466 (52930).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ , 509.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 923 (8) [ $\text{M}^+$ ], 838 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ], 742 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 657 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ], 560 (35) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 182 (48) [ $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 83 (62), 69 (100), 55 (80).

<b><math>\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_6</math> (924.2):</b>	Ber.	C	77.98	H	7.09	N	4.55
	Gef.	C	77.97	H	6.96	N	4.57.

### 5.3.1.3 Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) mit Dehydrobenzol

Zu einer siedenden Lösung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) (0.25 g, 0.33 mmol) und Isopentylnitrit (0.77 g, 6.6 mmol) in Dimethoxyethan (10 ml) wird eine Lösung von Anthranilsäure (0.90 g, 6.6 mmol) in Dimethoxyethan (10 ml) getropft. Nach etwa einer Stunde wird erneut Isopentylnitrit (0.77 g, 6.6 mmol) zugegeben und abermals Anthranilsäure (0.90 g, 6.6 mmol) in Dimethoxyethan (10 ml) zugetropft. Der Ansatz wird weitere vier Stunden gesiedet und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mehrfach mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Nach Einengen wird mit Methanol gefällt,

wodurch eine leuchtend zinnoberroter, pulverförmiger Farbstoff entsteht, der im Trockenschrank bei 90 °C getrocknet wird.

**Ausb.:**

58 mg (21 %).

**Schmp.:**

> 250 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.85.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$  m, 2926 s, 2856 m, 1701 s, 1660 s, 1622 m, 1597 m, 1435 m, 1371 w, 1355 m, 1319 s, 1257 m, 1175 w, 915 w, 808 m, 742 m.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.87$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.26 – 1.48 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 2.07 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.40 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.23 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.97 [m, 2 H, Kern], 8.77 [s, 2 H, Kern], 8.82 [m, 2 H, Kern], 8.83 [s br., 2 H, Kern], 9.50 [s, 2 H, Kern].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.1, 22.7, 27.2, 27.5, 29.4, 31.9, 32.5, 55.0, 122.4, 122.7, 123.5, 123.6, 124.1, 126.6, 127.4, 128.5, 128.6, 128.8, 132.8$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 271 \text{ nm}$  (37940) sh, 277 (39480), 312 (28140), 326 (31270), 394 (4950), 428 (9280) sh, 449 (18580), 473 (41550), 508 (72450).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}, 557, 603$ .

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 829 (21) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 828 (25) [ $\text{M}^+$ ], 647 (25), 646 (27) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 466 (17), 465 (63), 464 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 447 (9), 114 (7), 96 (8), 95 (9), 57 (8), 44 (24), 43 (16).

 **$\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$  (829.2):**

Ber.	C	81.12	H	7.78	N	3.38
Gef.	C	80.83	H	7.64	N	3.22.

### 5.3.2 Variation der Dienkomponente für die Clar-Reaktion

#### 5.3.2.1 Reaktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) mit 4-PTAD

Zur siedenden Lösung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) (1.03 g, 1.12 mmol) und *p*-Chloranil (273 mg, 1.12 mmol) in über Molsieb 4 Å getrocknetem Toluol (30.0 ml) wird 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (1.96 g, 11.2 mmol) gegeben. Nach 10 h Sieden wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Durch Aceton-Zusatz kann das Produkt der zweifachen Diels-Alder-Reaktion eluiert werden. Durch Eindampfen und Ausfällen mit Methanol ergeben sich dunkelgrünes, wachsartiges 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-nonyldecylimid)-11,12-phenylimid (**17**) und blaues, pulverförmiges 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-nonyldecylimid) (**18**).

#### 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-nonyldecylimid)-11,12-phenylimid (**17**):

**Ausb.:**

477 mg (38.1 %).

**Schmp.:**

120 – 123 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.36.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3108  $\text{cm}^{-1}$  w, 2955 s, 2925 s, 2854 s, 1850 w, 1774 m, 1727 s, 1703 s, 1663 s, 1600 s, 1577 s, 1502 s, 1459 m, 1422 s, 1393 s, 1378 s, 1338 s, 1299 s, 1281 m, 1243 m, 1206 w, 1179 w, 1169 w, 1146 w, 1122 w, 1085 w, 976 w, 928 w, 851 w, 809 m, 750 m, 742 m, 730 m, 687 w, 645 w, 536 w, 503 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):**

$\delta$  = 0.84 [t, 12H,  $\text{CH}_3$ ], 1.21 – 1.34 [m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.85 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.18 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.10 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.50 [t, 1 H,  $^3J = 7.2$  Hz, Phenyl], 7.59 [t, 2 H,

$^3J = 7.2$  Hz, Phenyl], 7.67 [d, 2 H,  $^3J = 7.2$  Hz, Phenyl], 8.22 [d, 2 H,  $^3J = 7.5$  Hz, Kern], 8.40 [d br., 2 H,  $^3J = 7.5$  Hz, Kern], 9.30 [s br., 2 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):**

$\delta = 14.1, 22.7, 27.0, 28.2, 29.3, 29.6, 31.9, 32.3, 55.1, 117.1, 118.3, 119.1, 123.4, 123.7, 124.1, 125.0, 125.2, 125.7, 126.1, 126.6, 129.2, 129.5, 130.1, 130.8, 131.5, 132.7, 133.7, 143.5, 161.8, 162.6, 163.1, 163.7.$

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 291$  nm (54060), 298 sh (50480), 348 (11590), 358 sh (11060), 396 (7700), 418 (12750), 443 (23580), 648 (15120), 692 sh (12690).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 784$  nm, 886.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 1098 (10), 1097 (32), 1096 (80), 1095 (100) [ $\text{M}^+$ ], 831 (11), 830 (20), 829 (12) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$ ], 565 (12), 564 (24), 563 (17) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{38}$ ], 418 (6), 417 (21), 416 (24) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{38} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} - \text{CO}$ ], 97 (7), 83 (8), 69 (9), 55 (11), 41 (8).

<b><math>\text{C}_{70}\text{H}_{89}\text{N}_5\text{O}_6</math> (1096.5):</b>	Ber.	C	76.68	H	8.18	N	6.39
	Gef.	C	76.66	H	8.07	N	6.39.

**1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-nonyldecylimid) (18):**

**Ausb.:**

317 mg (21.9 %).

**Schmp.:**

189 – 191 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.11.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3111$   $\text{cm}^{-1}$  w, 2955 m, 2925 s, 2854 m, 1776 m, 1731 s, 1704 m, 1662 s, 1605 m, 1574 m, 1500 s, 1459 m, 1432 m, 1401 s, 1368 s, 1302 s, 1228 m, 1173 m, 1075 w, 1030 w, 990 w, 925 w, 808 w, 751 w, 730 w, 687 w, 644 w, 546 w, 504 m.

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 600 MHz):**

$\delta$  = 0.85 [t, 12 H, CH<sub>3</sub>], 1.22 – 1.32 [m, 56 H, CH<sub>2</sub>], 1.84 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.12 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 5.01 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.55 [m, 2 H, Phenyl], 7.62 [m, 4 H, Phenyl], 7.66 [m, 4 H, Phenyl], 8.92 [s br., 4 H, Kern].

**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 150 MHz):**

$\delta$  = 14.3, 23.1, 27.4, 29.8, 30.0, 30.5, 32.3, 32.5, 55.8, 117.0, 117.8, 118.5, 123.8, 124.4, 125.6, 126.4, 126.8, 129.8, 129.9, 130.4, 133.7, 143.8, 161.5, 162.7.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 310 nm (91980), 357 sh (11870), 395 (3830), 418 (2810), 645 sh (6430), 705 (13210), 778 (16180).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}$  = 836 nm, 934.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 1269 (1), 1268 (1) [M<sup>+</sup>], 1002 (1) [M<sup>+</sup> – C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>], 736 (1) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 735 (1), 589 (1) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>19</sub>H<sub>38</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO – CO], 442 (1) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>19</sub>H<sub>38</sub> – 2 · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO – 2 · CO], 266 (28), 125 (22), 111 (43), 97 (73), 55 (100).

<b>C<sub>78</sub>H<sub>92</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (1269.6):</b>	Ber.	C	73.79	H	7.30	N	8.83
	Gef.	C	73.63	H	7.08	N	8.83.

**5.3.2.2 Clar-Reaktionen mit Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imiden****5.3.2.2.1 Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (19)**

Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) (1.00 g, 1.99 mmol) wird mit *p*-Chloranil (969 mg, 3.97 mmol) in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid (25 g, 255 mmol) unter Zusatz von wenig Chloroform auf 120 °C erhitzt. Nach 24 h Reaktionszeit ist im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr zu erkennen. Durch Zugabe von Salzsäure (150 ml, 2 M) wird die Reaktion gestoppt und das Produkt fällt aus. Filtration und Trocknung ergibt einen orangegelben Feststoff. Eine Aufreinigung erfolgt durch Spülen mit Methanol, da eine säulenchromatographische Reinigung von Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (**19**) aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit nicht möglich ist. Daher ist es nicht möglich, die Substanz elementaranalysenrein zu erhalten.

**Ausb.:**

1.18 g (99.2 %).

**Schmp.:**

> 280 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.0 – 0.1.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2952  $\text{cm}^{-1}$  w, 2928 m, 2857 w, 1842 w, 1771 m, 1706 m, 1663 s, 1630 m, 1604 m, 1448 w, 1408 m, 1351 w, 1328 m, 1294 m, 1218 w, 1180 m, 1168 m, 906 w, 885 w, 841 w, 813 w, 766 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):**

$\delta$  = 0.87 [t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.20 – 1.60 [m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ] 2.06 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.38 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.34 [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.37 [t, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 8.47 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 8.53 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 9.11 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 9.15 [d br., 1 H, Kern], 9.27 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 9.30 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 10.06 [s br., 1 H, Kern].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):**

$\delta$  = 14.4, 23.0, 23.1, 25.7, 27.5, 29.7, 30.1, 30.6, 32.2, 32.9, 34.5, 55.6, 119.3, 123.0, 123.3, 125.1, 125.2, 126.9, 129.8, 131.0, 133.5, 143.6, 163.1, 163.6.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 266 nm (13700), 295 (13470), 308 (12710), 331 (17130), 346 (26440), 361 (37180), 396 (6480) sh, 420 (14720) sh, 439 (20070), 477 (7790).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 502 nm, 534 sh.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 598 (21) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 597 (49) [ $\text{M}^+$ ], 417 (25), 416 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 415 (95), 344 (14), 343 (22), 55 (12).

<b><math>\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{NO}_5</math> (597.7):</b>	Ber.	C	78.37	H	5.90	N	2.34
	Gef.	C	64.99	H	4.54	N	1.60.

### 5.3.2.2.2 Darstellung von Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (20)

Kupferpulver (267 mg, 4.20 mmol) und Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid) (**19**) (250 mg, 0.418 mmol) wird in 3-Picolin (20 ml) 24 h unter Rückfluss gesiedet. Nach Abkühlen der Mischung wird Salzsäure (100 ml, 2M) zugesetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Chloroform über Kieselgel.

**Ausb.:**

0.093 g (42.3 %).

**Schmp.:**

179 – 181 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.8.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$  w, 2955 m, 2925 s, 2855 m, 1694 s, 1654 s, 1628 m, 1606 s, 1577 w, 1516 w, 1500 w, 1447 w, 1425 w, 1400 w, 1374 m, 1358 w, 1324 m, 1295 w, 1264 w, 1230 w, 1168 w, 1142 w, 1117 w, 924 w, 835 m, 812 w, 803 w, 784 w, 752 w, 723 w, 692 w, 644 w, 567 w, 512 w, 436 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.85$  [t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.45 [m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ] 2.01 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.38 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.32 [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.90 [t, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 7.91 [d, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 7.99 [d, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 8.07 [d, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 8.12 [d, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 8.18 [d, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 8.64 [d, 1 H,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , Kern], 8.68 [d br., 1 H, Kern], 8.96 [s br., 1 H, Kern].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 29.7, 31.9, 32.6, 54.6, 120.4, 121.3, 122.3, 122.5, 122.8, 124.6, 126.3, 126.5, 126.9, 127.0, 127.8, 128.2, 128.6, 129.2, 131.4, 131.5, 133.6, 134.1, 165.6$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 262 \text{ nm} (19530), 269 (19360), 277 (20680), 289 (23325), 305 (17830), 319 (16130), 367 (2750) \text{ sh}, 398 (13410) \text{ sh}, 423 (23030), 447 (20610)$ .



**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}, 496 \text{ sh}, 541 \text{ sh}.$

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 528 (6) [ $M^+ + H$ ], 527 (14) [ $M^+$ ], 346 (42), 345 (100) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 301 (11), 300 (8), 275 (4), 274 (5).

<b>C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub> (527.7):</b>	Ber.	C	84.21	H	7.07	N	2.65
	Gef.	C	84.22	H	7.01	N	2.62.

### 5.3.2.2.3 Versuch der Darstellung von Coronen-1,2-dicarbonsäure-1,2-(1-hexylheptylimid)

Zu geschmolzenem Maleinsäureanhydrid (15 g) wird *p*-Chloranil (231 mg, 0.947 mmol) und Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (**20**) (100 mg, 0.190 mmol) sowie Chloroform (etwa 1 ml) gegeben und auf 130 °C erwärmt. Die Reaktion wird über Dünnschichtchromatographie überwacht. Während der Reaktionszeit von drei Wochen wird verdampftes Chloroform ersetzt. Da nach dieser Zeit kein neues Produkt auftritt wird die Reaktion abgebrochen. Es lässt sich lediglich Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid) (**20**) zurückgewinnen.

### 5.3.2.2.4 Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

Zu einer siedenden Lösung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) (100 mg, 0.199 mmol) und *p*-Chloranil (48.6 mg, 0.199 mmol) in Toluol (über Molsieb 4 Å getrocknet, 10 ml) wird 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (348 mg, 1.99 mmol) gegeben. Der Farbton der zunächst roten Lösung schlägt sofort nach Blauviolett um. Nach bereits 20 min ist kein Edukt mehr im Dünnschichtchromatogramm zu erkennen. Durch Filtration kann ein braun-beiger Niederschlag abgetrennt werden, der aufgrund von Zersetzungsprozessen des Dienophils entsteht. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Nach einer gelben Fraktion (überschüssiges *p*-Chloranil) kann als zweite Fraktion mit blauer Farbe 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**21**) und als dritte Fraktion mit türkiser Farbe 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydro-coronen-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure-4,5-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid (**22**) eluiert werden.

**11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (21):**

**Ausb.:**

24 mg (18 %).

**Schmp.:**

246 – 248 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.3.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3114  $\text{cm}^{-1}$  w, 2955 m, 2926 s, 2856 m, 1764 m, 1718 s, 1697 s, 1656 s, 1599 m, 1579 m, 1500 m, 1458 w, 1402 s, 1374 s, 1344 m, 1330 m, 1320 m, 1304 s, 1243 w, 1179 w, 1143 w, 1116 w, 1088 w, 1010 w, 925 w, 837 m, 821 m, 750 m, 728 w, 688 w, 646 w.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :**

$\delta$  = 0.86 [t, 6 H,  $^3J$  = 7 Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.20 – 1.40 [m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ] 1.91 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.12 [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.05 [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.07 [t, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 7.25 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 7.27 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 7.49 [t, 1 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, Phenyl], 7.54 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 7.57 [t, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, Phenyl], 7.61 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 7.65 [d, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, Phenyl], 7.99 [d, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, Kern], 8.01 [d br., 1 H, Kern], 8.71 [s br., 1 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta$  = 14.1, 22.7, 27.2, 29.3, 31.9, 32.3, 54.6, 110.9, 114.6, 118.0, 120.1, 123.8, 124.3, 125.4, 125.8, 126.0, 126.7, 128.0, 128.9, 129.3, 130.1, 130.3, 130.4, 131.6, 132.1, 134.9, 142.6, 142.8, 150.8, 162.8, 164.1.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 295 nm (38780), 299 (38540) sh, 354 (7630), 297 (4820), 419 (9100), 594 (11380), 632 (9260).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 705 nm.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 678 (9), 677 (31), 676 (65) [ $\text{M}^+$ ], 496 (8), 495 (22), 494 (33), [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 348 (27), 347 (58) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} - \text{CO}$ ], 319 (10), 91 (10), 50 (13), 44 (100).

<b>C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (676.8):</b>	Ber.	C	76.31	H	5.96	N	8.28
	Gef.	C	76.04	H	5.76	N	8.14.

**1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure-4,5-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid (22):**

**Ausb.:**

80 mg (47 %).

**Schmp.:**

> 280 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

0.1.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3115 cm<sup>-1</sup> w, 2955 m, 2928 m, 2857 m, 1770 s, 1724 s, 1660, s, 1607 w, 1584 w, 1499 s, 1459 w, 1404 s, 1379 m, 1357 s, 1311 s, 1238 w, 1174 w, 1141 w, 1074 w, 924 w, 847 w, 753 m, 730 w, 688 w, 645 m, 503 w.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**

$\delta$  = 0.82 [t, 6 H, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>], 1.16 – 1.34 [m, 16 H, CH<sub>2</sub>], 1.87 [m, 2 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.02 [m, 2 H, CH–CH<sub>2</sub>], 4.95 [m, 1 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.09 [d, 2 H, <sup>3</sup>J = 9 Hz, Kern], 7.48 [t, 2 H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, Phenyl], 7.50 [t, 4 H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, Phenyl], 7.60 [d, 4 H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, Phenyl], 8.75 [s br., 2 H, Kern].

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**

$\delta$  = 14.1, 22.7, 27.2, 29.3, 31.9, 32.3, 54.6, 110.9, 114.6, 120.1, 123.8, 124.3, 125.4, 125.8, 126.0, 126.8, 128.0, 128.9, 129.3, 129.4, 130.4, 131.6, 132.1, 134.9, 142.6, 142.8.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 306 nm (69860), 316 (66730) sh, 599 (6550) sh, 649 (11440), 695 (11530).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 767 nm, 830 sh.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 850 (23) [M<sup>+</sup> + H], 849 (40) [M<sup>+</sup>], 668 (14), 667 (23) [M<sup>+</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 520 (17) [M<sup>+</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO – CO], 373 (29) [M<sup>+</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> – 2 · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO – 2 · CO], 345 (7), 120 (8),

119 (100), 104 (11), 91 (92), 83 (12), 77 (8), 70 (13), 69 (23), 65 (8), 64 (28), 63 (12), 58 (20), 57 (10), 56 (14), 55 (25), 44 (59), 43 (64), 41 (22), 39 (17).

<b>C<sub>51</sub>H<sub>43</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> (850.0):</b>	Ber.	C	72.54	H	5.10	N	11.54
	Gef.	C	71.83	H	5.08	N	11.46.

#### 5.3.2.2.5 Darstellung von Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7-dicarbonsäure-6,7-(1-hexylheptylimid) (23)

Zu einer siedenden Lösung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) (0.503 g, 1.00 mmol) und Anthranilsäure (13.7 g, 100 mmol) in Dimethoxyethan (40 ml) wird eine Lösung von Isopentylnitrit (11.7 g, 100 mmol) in Dimethoxyethan (10 ml) zugetropft. Der Ansatz wird fünf Stunden gesiedet und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mehrfach mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Nach Einengen wird mit Methanol gefällt, wodurch einen leuchtend zinnoberroter, pulverförmiger Feststoff entsteht, der im Trockenschrank bei 90 °C getrocknet wird.

##### Ausb.:

304 mg (52.7 %).

##### Schmp.:

150 – 152 °C.

##### R<sub>f</sub> (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>):

0.55.

##### IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  = 2953 cm<sup>-1</sup> m, 2924 s, 2855 m, 1693 s, 1653 s, 1605 m, 1593 s, 1576 m, 1533 w, 1458 w, 1416 w, 1388 w, 1375 w, 1353 s, 1338 m, 1321 m, 1300 w, 1260 m, 1238 w, 1175 w, 1122 w, 914 w, 837 w, 820 w, 807 m, 745 m, 658 w, 620 w, 588 w, 543 w, 446 w, 422 w.

##### <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):

$\delta$  = 0.89 [t, 6 H, CH<sub>3</sub>], 1.20 – 1.42 [m, 16 H, CH<sub>2</sub>], 2.10 [m, 2 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.36 [m, 2 H, CH–CH<sub>2</sub>], 5.27 [m, 1 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.04 [d br., 1 H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, Kern], 7.07 [dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, Kern], 7.21 [d, 1 H, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Kern], 7.31 [d, 1 H, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Kern], 7.35 [d, 1 H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, Kern], 7.48 [t, 1 H, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Kern], 7.52 [dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, Kern], 7.60 [d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Kern], 7.66 [d, 1 H, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Kern], 8.08 [d br., 1 H, Kern], 8.65 [s br., 1 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):**

$\delta$  = 14.5, 23.1, 27.6, 29.8, 32.3, 32.9, 54.6, 119.3, 119.6, 120.5, 121.9, 122.9, 123.0, 123.6, 125.9, 126.5, 126.9, 127.1, 127.3, 127.9, 128.5, 128.6, 130.4, 130.6, 136.1, 164.2.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 255 nm (35560), 266 (34680), 275 (29220), 286 (19830) sh, 300 (22720), 314 (19670), 328 (34730), 351 (4530), 409 (5810), 432 (13920), 456 (24900), 484 (35910), 512 (9840) sh.

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 503 nm, 537, 585 sh.

<b><math>\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NO}_2</math> (577.8):</b>	Ber.	C	85.23	H	6.80	N	2.42
	Gef.	C	85.17	H	6.96	N	2.56.

## 5.4 Bichromophore Perylenfarbstoffe

### 5.4.1 Darstellung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (24)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**7**) (1.00 g, 1.75 mmol) wird mit Kupfer (Pulver, 650 mg, 10.3 mmol) in 3-Picolin (50 ml) ohne Schutzgasatmosphäre 24 h lang auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung auf Salzsäure (2 M, 250 ml) gegossen und 1 h lang gerührt. Nach Filtration und Trocknung im Trockenschrank bei 90 °C wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Neben Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**10**) erhält man 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**)<sup>59</sup> als roten Farbstoff.

**Ausb.:**

299 mg (34.1 %).

**Schmp.:**

> 250 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.8.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2953 cm<sup>-1</sup> m, 2926 s, 2856 m, 1693 s, 1654 s, 1592 s, 1572 s, 1503 w, 1457 w, 1410 w, 1352 s, 1292 m, 1246 m, 1173 w, 1108 w, 1049 w, 844 w, 812 m, 755 m, 725 w, 670 w.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**

$\delta$  = 0.82 [t, 12 H, CH<sub>3</sub>], 1.24 – 1.38 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>] 1.85 – 1.91 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.25 – 2.31 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 5.21 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.49 [t, 2 H, Kern], 7.56 [d, 2H, Kern], 7.74 [d, 2 H, Kern], 8.39 [d, 2 H, Kern] 8.42 [d, 2 H, Kern], 8.47 [d, 2 H, Kern], 8.57 [d, 2 H, Kern], 8.60 [m br., 2 H, Kern], 8.63 [m br., 2 H, Kern].

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 474 nm (0.70) sh, 500 (0.39) sh, 525 (1.0).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 592 nm, 617 sh.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 1005 (6) [M<sup>+</sup>], 1004 (10), 823 (4) [M<sup>+</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 641 (10), 640 (14) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 321 (16) [M<sup>+</sup> – [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> – C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>], 97 (11), 83 (10), 71 (11), 69 (13), 44 (100).

### **5.4.2 Darstellung von 8- bzw. 9-[Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-yl]-11,12-diaza-11,12-dihydro-benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (25 bzw. 26)**

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) (334 mg, 0.333 mmol) und *p*-Chloranil (163 mg, 0.666 mmol) in Toluol (20 ml, über Molsieb 4 Å getrocknet) wird 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,4-dion (4-PTAD, 0.058 g, 0.333 mmol) zugegeben. Die anfangs orangerote Lösung färbt sich langsam dunkel. Nach zwei Stunden wird nochmals 4-PTAD (0.058 g, 0.333 mmol) zugesetzt. Die Reaktion wird laufend über Dünnschichtchromatographie überwacht. Trotz der geringen Menge an Dienophil treten neben der gewünschten einmaligen Clar-Reaktion Produkte mehrfacher benzogener Diels-Alder-Reaktionen auf. Daher wird die Reaktion abgebrochen, obwohl noch 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, mit wenig Toluol nachgespült, ein-

gedampft und im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Chloroform/Aceton (10:1) über Kieselgel. Es ergibt sich eine nicht trennbare Isomerenmischung von 8- und 9-[Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-yl]-11,12-diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**25** bzw. **26**) als violett-schwarzer Feststoff.

**Ausb.:**

134 mg (34.2 %).

**Schmp.:**

244–246 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ /Aceton 10:1):**

0.15.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$  w, 2953 m, 2926 s, 2856 m, 1767 m, 1721 s, 1695 s, 1655 s, 1594 m, 1577 s, 1501 m, 1458 w, 1392 s, 1352 s, 1318 m, 1245 w, 1176 w, 1107 w, 1054 w, 924 w, 842 w, 812 m, 753 m, 730 w, 688 w, 643 w, 504 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):**

$\delta = 0.85 - 0.86$  [m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1.20 - 1.35$  [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ],  $1.90$  [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ],  $2.20$  [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ],  $2.28$  [m, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ],  $5.14$  [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ],  $5.23$  [m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ],  $7.28 - 7.36$  [m, 1 H, Kern],  $7.38 - 7.47$  [m, 2 H, Kern],  $7.48 - 7.54$  [m, 2 H, Kern],  $7.56 - 7.64$  [m, 2 H, Kern],  $7.78$  [d, 1 H, Kern],  $7.85$  [d, 1 H, Kern],  $8.08 - 8.12$  [m, 1 H, Kern],  $8.17$  [d, 1 H, Kern],  $8.23$  [d, 1 H, Kern],  $8.32 - 8.44$  [m, 3 H, Kern],  $8.46$  [d, 1 H, Kern],  $8.52 - 8.68$  [3 H, Kern],  $9.17$  [d br., 1 H, Kern],  $9.32$  [s br., 1 H, Kern].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):**

$\delta = 14.5, 23.0, 27.4, 29.7, 32.2, 32.8, 54.9, 55.2, 112.3, 115.6, 117.5, 119.4, 120.8, 120.9, 121.1, 121.3, 121.6, 122.3, 123.6, 123.7, 124.0, 124.4, 125.1, 125.3, 125.4, 126.3, 126.4, 126.9, 127.0, 127.1, 127.7, 127.8, 128.5, 128.6, 128.9, 129.0, 129.3, 129.4, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 130.1, 130.2, 130.3, 130.4, 130.6, 130.7, 131.0, 132.4, 132.8, 133.4, 133.7, 138.8, 139.1, 141.3, 143.3, 143.5, 143.7, 143.8, 144.1, 163.5, 164.4, 165.4.$

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 265 \text{ nm} (48280), 296 (50210), 301 (49210) \text{ sh}, 356 (13010), 401 (7560) \text{ sh}, 423 (15860), 490 (35294), 508 (38300), 598 (24540), 634 (20830) \text{ sh}.$

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):** $\lambda_{\text{max}} = 715 \text{ nm}$ .**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 1178 (23) [ $M^+ + H$ ], 1177 (27) [ $M^+$ ], 997 (8), 996 (13) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 816 (10), 815 (14), 814 (15) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 668 (16), 667 (23) [ $M^+ - C_{13}H_{27} - C_6H_5NCO - CO$ ], 182 (12), 97 (13), 91 (18), 84 (10), 83 (19), 44 (100).

<b>C<sub>78</sub>H<sub>75</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (1178.5):</b>	Ber.	C	79.50	H	6.41	N	5.94
	Gef.	C	79.38	H	6.44	N	5.85.

## 5.5 Darstellung von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (27)

Zu einer unter Stickstoff auf 120 °C erwärmten Lösung von Kalium-*tert*-butylat (42 mg, 0.37 mmol) und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (62 mg, 0.50 mmol) in Diglyme (3 ml) wird 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**24**) (0.13 g, 0.12 mmol) zugegeben und 1.5 h gerührt. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich dabei von rot über schmutziggelblich nach türkisgrün. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Methanol (25 ml) versetzt, wodurch Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**27**)<sup>45</sup> ausfällt. Filtration und Trocknung ergibt einen dunkelgrünen Feststoff.

**Ausb.:**

0.11 g (90 %).

**Schmp.:**

&gt; 250 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

0.45.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2953 \text{ cm}^{-1}$  m, 2926 s, 2856 m, 1692 s, 1652 s, 1596 m, 1576 m, 1502 w, 1459 w, 1406 m, 1350 m, 1287 m, 1250 w, 1220 w, 1175 w, 1158 w, 1107 w, 1050 w, 950 w, 840 w, 810 m, 788 w, 726 w, 752 w, 726 w, 672 w, 612 w, 434 w.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**

$\delta = 0.89$  [t, 12 H, CH<sub>3</sub>], 1.23 – 1.44 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>] 1.99 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.30 [m, 4 H,



CH-CH<sub>2</sub>], 5.20 [m, 2 H, N-CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.89 [m, 4 H, Kern], 8.00 [m, 8 H, Kern], 8.32 [m, 4 H, Kern].

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 380 \text{ nm (10900)}, 635 \text{ (18100)}, 695 \text{ (58000)}, 764 \text{ (129000)}.$

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max} = 810 \text{ nm}.$

## 5.6 Abbau der Heterocyclen

### 5.6.1 Darstellung von 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptimid) (28)

11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) (1.01 g, 1.09 mmol) wird in Dichlormethan (50 ml) gelöst. Nach Zugabe von Methansulfonsäure (2 ml) wird auf Siedehitze erwärmt und mit 50 ml einer etwa 0.25 molaren Distickstofftetroxid-Lösung in Dichlormethan versetzt. Die Mischung wird 30 min unter Rückfluß gesiedet, im Anschluss mehrfach mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Aufnehmen in wenig Dichlormethan, Fällern mit Methanol und Abfiltrieren erhält man 11,12-Diazabenz[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (**28**) als leuchtend gelben Feststoff. Vor der weiteren Verwendung wird mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert.

**Ausb.:**

0.851 g (100 %).

**Schmp.:**

284 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

0.45.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1} \text{ w}, 2955 \text{ m}, 2927 \text{ s}, 2857 \text{ m}, 1707 \text{ s}, 1667 \text{ s}, 1635 \text{ m}, 1605 \text{ m}, 1574 \text{ w}, 1467 \text{ m}, 1411 \text{ m}, 1378 \text{ m}, 1357 \text{ m}, 1323 \text{ s}, 1261 \text{ m}, 1164 \text{ w}, 1109 \text{ w}, 926 \text{ w}, 849 \text{ w}, 812 \text{ m}, 748 \text{ m}.$

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**

$\delta$  = 0.83 [t, 12 H,  $^3J$  = 7 Hz, CH<sub>3</sub>], 1.20 – 1.40 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>], 1.97 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.34 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 5.32 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 9.26 [d br., 2 H,  $^3J$  = 8.3 Hz, Kern], 9.45 [d, 2 H,  $^3J$  = 8.3 Hz, Kern], 10.01 [s, 2 H, Kern].

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**

$\delta$  = 14.0, 22.5, 26.9, 31.7, 32.4, 55.4, 117.4, 121.5, 124.5, 127.9, 131.9, 134.3, 145.4.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 449 nm (52330), 422 (37770), 399 (16490), 378 sh (6070), 338 sh (14240), 323 sh (21200), 308 (32670), 294 (27200), 266 (18400).

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 780 (79) [M<sup>+</sup>], 763 (2), 695 (6) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>], 599 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 515 (2) [M<sup>+</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>], 429 (8), 417 (73) [M<sup>+</sup> – 2 · C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 399 (14), 343 (3), 83 (3), 69 (8), 55 (14).

<b>C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (781.1):</b>	Ber.	C	76.89	H	7.74	N	7.17
	Gef.	C	76.73	H	7.84	N	7.15.

### 5.6.2 Darstellung von 1,2,7,8-Tetraaza-1,2-dihydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)-1,2-phenylimid (29)

1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid (**12**) (0.30 g, 0.27 mmol) wird in Dichlormethan (30 ml) durch Erhitzen unter Rückfluss gelöst. Nach Zusatz von Methansulfonsäure (0.50 ml, 2.5 mmol) wird eine Lösung von Distickstofftetroxid in Dichlormethan (25 ml, 0.25 M) zugegeben und weiter unter Rückfluss gesiedet. Es tritt ein Farbumschlag von Türkis-blau nach Blau-violett ein. Die Reaktion wird nach 30 min abgebrochen, da im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr erkennbar ist. Nach mehrfacher Extraktion mit Wasser (jeweils 25 ml) und Trocknen über Magnesiumsulfat wird mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert.

**Ausb.:**

0.19 g (75 %).

**Schmp.:**

&gt; 280 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.2.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2958 \text{ cm}^{-1}$  m, 2928 s, 2858 m, 1774 m, 1730 s, 1710 s, 1668 s, 1579 w, 1559 w, 1502 w, 1478 m, 1420 s, 1386 s, 1353 w, 1303 s, 1242 w, 1171 w, 969 w, 922 w, 810 m, 751 m, 688 w, 643 w, 502 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.84$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.39 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.28 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.24 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 7.56 [t, 1 H,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , Phenyl], 7.65 [t, 2 H,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , Phenyl], 7.74 [d, 2 H,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , Phenyl], 9.55 [s br., 2 H, Kern], 9.59 [s br., 2 H, Kern].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.1, 22.6, 28.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.3, 55.8, 116.9, 117.7, 120.1, 124.1, 126.0, 126.7, 129.5, 129.6, 129.9, 132.3, 132.9, 133.8, 143.9, 146.3, 162.1, 163.0$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel.}}) = 278 \text{ nm} (57370) 303 (39490), 330 (19790) \text{ sh}, 363 (26780), 379 (30920), 422 (2210), 450 (3110), 485 (4280), 583 (8540).626 (6500) \text{ sh}.$

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 691 \text{ nm}, 756 \text{ sh}, 827 \text{ sh}.$

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 955 (12), 954 (19) [ $\text{M}^+$ ], 773 (5) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 592 (6), 591 (12), 590 (11) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 473 (2) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ ], 444 (4), 443 (6) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} - \text{CO}$ ], 182 (8), 119 (100), 91 (34), 84 (10), 83 (18), 70 (20), 69 (34), 64 (18), 57 (14), 56 (21), 55 (35), 43 (15), 41 (21).

<b><math>\text{C}_{58}\text{H}_{63}\text{N}_7\text{O}_6</math> (954.2):</b>	Ber.	C	73.01	H	6.66	N	10.28
	Gef.	C	72.77	H	6.68	N	10.13.

## 5.7 Bathochrome Verschiebung durch Donorgruppen

### 5.7.1 Diaminoperylenbisimide

#### 5.7.1.1 Erschöpfende Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (2) (3.19 g, 4.23 mmol) wird in wenig Dichlormethan gelöst. Es wird Methansulfonsäure (etwa 2 ml) und Distickstofftetroxid-Lösung (etwa 0.25 M, 100 ml, in Dichlormethan, vgl. Abschnitt 5.2.3.1, Seite 101) zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von weiteren 50 ml  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Lösung wird für 24 h weiter gerührt. Die Reaktion wird durch Versetzen mit Wasser (100 ml) gestoppt und die Mischung mehrfach mit Wasser (jeweils 100 ml) extrahiert. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Man erhält ein Gemisch aus 1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (31) und 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (32) als tiefroten Feststoff. Eine Trennung dieser beiden Isomere gelingt aufgrund identischer  $R_f$ -Werte nicht.

**Ausb.:**

2.72 g (76.1 %).

**Schmp.:**

174 – 176 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.7.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3047 \text{ cm}^{-1}$  w, 2978 m, 2927 s, 2857 m, 1705 s, 1664 s, 1599 s, 1542 s, 1427 w, 1407 m, 1335 s, 1251 m, 812 m, 743 w.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.83$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.23 – 1.32 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.25 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.15 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.31 [d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H, Perylen], 8.33 [d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H, Perylen], 8.66 – 8.70 [m, 2 H, Perylen], 8.83 [s, 2 H, Perylen].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.1, 29.2, 31.7, 32.1, 32.2, 32.3, 55.2, 55.5, 55.8, 124.4, 125.0, 125.5,$

126.5, 126.8, 127.5, 127.6, 127.8, 128.6, 128.8, 128.9, 129.0, 129.3, 129.6, 130.3, 130.9, 131.5, 133.1, 148.4, 148.7, 162.5, 163.8.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}(\epsilon) = 450 \text{ nm (9260)}, 491 \text{ (26480)}, 520 \text{ (36210)}.$

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 845 (57) [ $M^+ + H$ ], 844 (100) [ $M^+$ ], 665 (20), 664 (63), 663 (64) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 662 (44), 483 (21), 482 (73) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 481 (26), 480 (22), 436 (17), 435 (23) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27} - NO_2$ ], 390 (14), 389 (24) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27} - 2 \cdot NO_2$ ], 97 (15), 83 (19), 69 (40), 55 (56).

<b>C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (845.1):</b>	Gef.	C	71.07	H	7.16	N	6.63
	Ber.	C	70.70	H	7.11	N	6.49.

### 5.7.1.2 Reduktion von Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)

Ein Gemisch aus 1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**31**) und 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**30**) (1.00 g, 1.19 mmol) wird in Ethanol (150 ml) unter Rückfluss gesiedet und damit in Lösung gebracht. Nach Zugabe von Eisenpulver (500 mg, 8.93 mmol) und Salzsäure (konz., 5.00 ml) wird 30 min gerührt. Die Reaktion wird mit 500 ml Wasser gestoppt, eine Stunde weiter bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mehrfach mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert.

**Ausb.:**

814 mg (87.6 %).

**Schmp.:**

146 – 148 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>):**

0.2.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3441 \text{ cm}^{-1}$  s br., 3360 s, 3250 m, 2954 m, 2926 s, 2857 m, 1691 s, 1646 s, 1588 s, 1552 w, 1530 w, 1515 w, 1455 m, 1422 m, 1393 m, 1339 s, 1272 m, 1246 w, 1185 w, 1107 w, 984 w, 873 m, 806 m, 778 w, 755 m, 723 w, 574 w.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**

$\delta$  = 0.82 [t, 12 H, CH<sub>3</sub>], 1.22 – 1.33 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>], 1.92 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.25 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 5.00 [s, 1.5 H, NH<sub>2</sub>], 5.12 [s, 2.5 H, NH<sub>2</sub>], 5.22 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.94 [br. s, 1.25 H, Perylen], 8.18 [br. s, 0.75 H, Perylen], 8.43 [d br., 0.75 H, Perylen], 8.65 [d br., 1.25 H, Perylen], 8.75 [d, 1.25 H, Perylen], 8.87 [d, 0.75 H, Perylen].

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**

$\delta$  = 14.1, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.4, 54.7, 115.1, 117.2, 117.3, 119.6, 120.0, 120.6, 121.4, 123.3, 123.7, 124.4, 127.3, 128.0, 129.0, 129.6, 130.0, 130.8, 131.0, 131.8, 134.2, 136.1, 144.4, 146.7, 163.9, 164.8.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 384 nm (5810), 402 (7600), 432 (4750), 506 sh (9560), 581 sh (27680), 611 (30260).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\max}$  = 676 nm.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 787 (16) [ $M^+ + 3 \cdot H$ ], 786 (55) [ $M^+ + 2 \cdot H$ ], 785 (100) [ $M^+ + H$ ], 768 (3) [ $M^+ - NH_3$ ], 603 (11), 602 (12) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 421 (20), 420 (35) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ].

<b>C<sub>50</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (785.1):</b>	Ber.	C	76.50	H	8.22	N	7.14
	Gef.	C	76.31	H	8.29	N	7.14.

### 5.7.1.3 Methylierung von Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)

Ein Gemisch aus 1,6-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**31**) und 1,7-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**30**) (0.5 g, 0.6 mmol) wird in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 85 proz. Kaliumhydroxid-Pulver (0.2 g, 4 mmol) und Triethylbenzylammoniumchlorid (50 mg, 0.22 mmol) versetzt. Nach tropfenweiser Zugabe von Iodmethan (0.89 g, 6.3 mmol) wird bei Raumtemperatur gerührt. Im Dünnschichtchromatogramm zeigt sich nach kurzer Zeit eine Vielzahl von in verschiedenen Blautönen gefärbten Produkten. Das Edukt reagiert vollständig ab. Es kann leider kein Produkt in hinreichender Reinheit erhalten werden, um es charakterisieren zu können.

## 5.7.2 Donoren am Benzoperylenkern

### 5.7.2.1 11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (34)

In einer Distickstofftetroxid-Lösung (25 ml, etwa 0.25 M, in Dichlormethan, vgl. Abschnitt 5.2.3.1, Seite 101) wird Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**14**) (1.55 g, 1.99 mmol) gelöst und Methansulfonsäure (2 ml) zugegeben. Die Lösung wird gerührt (22 h, Raumtemperatur). Anschließend wird das Produkt mit Methanol ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Dabei eluiert das gewünschte Mononitroprodukt als erste Fraktion. Man erhält 11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**34**) als gelben Feststoff.

**Ausb.:**

1.42 g (87.2 %).

**Schmp.:**

208 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.9.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3073 \text{ cm}^{-1}$  w, 2955 m, 2927 s, 2857 m, 1706 s, 1664 s, 1625 m, 1598 m, 1537 m, 1500 w, 1458 w, 1412 m, 1357 m, 1312 s, 1269 m, 1237 w, 1217 w, 1185 w, 1122 w, 934 w, 812 m, 795 w, 738 w, 654 w, 624 w, 589 w, 556 w, 511 w, 428 w.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.82$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 – 1.37 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.35 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.32 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.81 [d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H, Kern], 8.83 [s, 2 H, Kern], 8.96 [d br.,  $J = 8.0$  Hz, 1 H, Kern], 9.09 [s br., 1 H, Kern], 9.41 [s br., 1 H, Kern], 9.51 [s br., 1 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 55.2, 55.5, 123.1, 124.1, 125.2, 126.5, 127.0, 128.1, 128.7, 130.2, 130.4, 130.8, 133.6, 135.8, 136.5, 147.5, 163.6, 164.4$ .

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 280 nm (0.62) sh, 292 (0.74), 299 (0.69), 316 (0.41) sh, 355 (0.13) sh, 384 (0.10) sh, 412 (0.28) sh, 435 (0.66), 463 (1.0).

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 823 (67) [ $M^+$ ], 806 (6), 794 (12), 793 (22), 644 (10), 643 (43), 642 (100) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 641 (54), 462 (10), 461 (40), 460 (60) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 459 (56), 430 (13), 429 (22), 415 (20), 414 (41), 55 (9).

<b>C<sub>52</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (824.1):</b>	Ber.	C	75.79	H	7.46	N	5.10
	Gef.	C	75.77	H	7.49	N	5.01.

### 5.7.2.2 Versuch der Nitrierung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (13)

Zu einer Lösung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**13**) (0.10 g, 0.12 mmol) in wenigen Millilitern Dichlormethan wird Methansulfonsäure (etwa 0.5 ml) sowie Distickstofftetroxid-Lösung (5.0 ml, 0.25 M, in Dichlormethan) gegeben und gerührt (24 h, Raumtemperatur). Die Reaktion wird laufend mittels Dünnschichtchromatographie überwacht. Nach Ablauf der 24 h zeigt sich keinerlei Umsatz. Nochmalige Zugabe von Distickstofftetroxid-Lösung (5.0 ml, 0.25 M, in Dichlormethan) und Methansulfonsäure (etwa 0.5 ml) und Sieden (24 h, Rückfluss) bringt keinen Erfolg. Bei der Aufarbeitung lässt sich lediglich das Edukt (Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**13**) zurückgewinnen.

### 5.7.2.3 Nitrierung von Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (11)

In einem Handversuch wird Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**11**) (50 mg, 0.05 mmol) in einer gesättigten Lösung von Distickstofftetroxid in Dichlormethan (10 ml, etwa 0.25 M) gelöst und mit einem Tropfen Methansulfonsäure versetzt. Die Mischung wird 22 h bei Raumtemperatur gerührt.



Anschließend wird mit Methanol gefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Chloroform über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-(2,4-dinitrophenylimid) als grünlich-gelbes Pulver.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta$  = 0.82 [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 – 1.35 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.35 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 5.30 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.80 – 9.90 [m, 4 H, Kern], 9.00 [s br., 2 H, Kern], 9.10 [s, 1 H, Kern], 9.45 [s, 1 H, Kern], 9.45 [s, 1 H, Kern].

**UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 362 nm (0.78) sh, 377 (1.0), 408 (0.31) sh, 433 (0.65), 461 (0.94).

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 1016 (2), 1015 (5), 1014 (8), 1013 (5) [ $\text{M}^+$ ], 834 (2), 833 (5), 832 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 652 (2), 651 (3), 650 (3) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 606 (2), 605 (3), 604 (3) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{NO}_2$ ].

**5.7.2.4 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (35)**

Ethanol (50 ml) wird zum Sieden gebracht und darin 11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (**34**) (920 mg, 1.12 mmol) gelöst. Nach Zugabe von Eisenpulver (0.080 g, 1.43 mmol) und Salzsäure (etwa 2 ml, konz.) wird die Mischung weiter gesiedet (4 h, Rückfluss). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Dichlormethan über Kieselgel. Man erhält 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**35**) als dunkelroten Feststoff.

**Ausb.:**

345 mg (38.9 %).

**Schmp.:**

> 250 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.5.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3437  $\text{cm}^{-1}$  m br, 3340 m, 3255 m, 3072 w, 2955 s, 2926 s, 2857 s, 1699 s, 1656 s, 1622 s,

1594 s, 1570 m, 1528 m, 1496 m, 1460 m, 1414 m, 1395 m, 1369 m, 1335 s, 1310 m, 1290 m, 1245 m, 1264 m, 1245 m, 1186 m, 1120 w, 927 w, 846 w, 810 m, 793 w, 752 w, 725 w, 616 w, 568 w.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta$  = 0.82 [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 – 1.37 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.35 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 4.75 [br. s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ], 5.32 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.81 [d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H, Kern], 8.83 [s, 2 H, Kern], 8.96 [d br.,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H, Kern], 9.09 [s br., 1 H, Kern], 9.41 [s br., 1 H, Kern], 9.51 [s br., 1 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta$  = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 55.2, 55.5, 123.1, 124.1, 125.2, 126.5, 127.0, 128.1, 128.7, 130.2, 130.4, 130.8, 133.6, 135.8, 136.5, 147.5, 163.6, 164.4.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 285 nm (31950), 296 (28570), 339 (18370), 368 (11990), 400 (4910), 422 (13910), 448 (27710), 522 (24680).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  = 601 nm.

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 823 (67) [ $\text{M}^+$ ], 806 (6), 794 (12), 793 (22), 644 (10), 643 (43), 642 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 641 (54), 462 (10), 461 (40), 460 (60) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 459 (56), 430 (13), 429 (22), 415 (20), 414 (41), 55 (9).

<b><math>\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_4</math> (824.1):</b>	Ber.	C	75.79	H	7.46	N	5.10
	Gef.	C	75.77	H	7.49	N	5.01.

### 5.7.2.5 Methylierung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (35)

Zu einer Lösung von 11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (35) (1.0 g, 1.3 mmol) in Dichlormethan (15 ml) wird Triethylbenzylammoniumchlorid (95 mg, 0.42 mmol) und Kaliumhydroxid (Pulver, 85proz., 0.25 g, 4.4 mmol) gegeben. Nach Zugabe von Iodmethan (1.8 g, 1.0 ml, 13 mmol) wird die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktion eluiert dabei

das zweifach methylierte tiefrote 11-Dimethylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**36**), als zweite das rote 11-Methylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**37**) und als letzte Fraktion das Edukt. Nach Eindampfen und Trocknen erhält man beide Produkte als schwarze Feststoffe.

**11-Dimethylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (36):**

**Ausb.:**

880 mg (85.0 %).

**Schmp.:**

94 – 96 °C.

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.83.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 2954 \text{ cm}^{-1}$  m, 2926 s, 2856 m, 1698 s, 1658 s, 1622 m, 1593 s, 1564 w, 1528 w, 1499 m, 1458 m, 1411 m, 1381 m, 1366 w, 1332 s, 1302 m, 1254 m, 1245 m, 1191 w, 1112 w, 923 w, 811 m, 746 w, 623 w, 570 w.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.82$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 – 1.36 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.95 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.35 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 3.11 [s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 5.30 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.65 [m, 2 H, Kern], 8.90 [s, 1 H, Kern], 9.00 [s br., 1 H, Kern], 9.23 [s br., 1 H, Kern], 9.38 [s br., 1 H, Kern], 10.30 [d, 1 H, Kern].

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.5, 44.1, 54.8, 55.0, 121.1, 122.0, 123.0, 124.3, 125.1, 125.2, 126.8, 128.9, 129.0, 129.2, 130.8, 131.6, 134.0, 153.0, 164.4, 165.5$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 348 \text{ nm} (15600), 388 (14950), 408 (8310) \text{ sh}, 433 (14570), 459 (28060), 544 (17060)$ .

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 631 \text{ nm}$ .

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 823 (18), 822 (61), 821 (100) [ $M^+$ ], 641 (6), 640 (12), 639 (10) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 459 (6), 458 (22), 457 (34) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 415 (3), 414 (4) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27} - N(CH_3)_2$ ], 43 (6).

<b>C<sub>54</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (822.2):</b>	Ber.	C	78.89	H	8.21	N	5.11
	Gef.	C	78.75	H	8.03	N	5.11.

**11-Methylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (37):****Schmp.:**

> 275 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

0.7.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3432 \text{ cm}^{-1}$  s, 2955 s, 2926 s, 2856 s, 1699 s, 1657 s, 1619 s, 1593 s, 1568 m, 1530 m, 1498 m, 1457 m, 1410 m, 1397 m, 1363 w, 1334 s, 1290 m, 1263 m, 1242 m, 1187 m, 1157 w, 1140 w, 1120 m, 926 m, 888 w, 808 s, 751 m, 725 m, 619 m.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**

$\delta = 0.83$  [t, 12 H, CH<sub>3</sub>], 1.24 – 1.37 [m, 32 H, CH<sub>2</sub>], 1.95 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 2.35 [m, 4 H, CH–CH<sub>2</sub>], 3.38 [d, 3 H, NH–CH<sub>3</sub>], 5.30 [m, 2 H, N–CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 6.23 [q, 1 H, NH–CH<sub>3</sub>], 8.49 [s, 2 H, Kern], 8.52 [s, 1 H, Kern], 8.94 [s br., 1 H, Kern], 9.07 [s, 1 H, Kern], 9.29 [s, 1 H, Kern], 9.65 [d, 1 H, Kern].

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 274 \text{ nm}$  (25520), 286 (31560), 295 (27429) sh, 313 (16240) sh, 376 (17320), 403 (5960), 428 (12030), 454 (22440), 562 (21650).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**

$\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$ .

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 810 (3), 809 (19), 808 (58), 807 (100) [ $M^+$ ], 790 (3) [ $M^+ - OH$ ], 627 (6), 626 (16), 625 (12) [ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 445 (10), 444 (38), 443 (56) [ $M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$ ], 55 (9), 43 (7).

## 5.8 Monofunktionalisierung über Amidbildung

### 5.8.1 Darstellung von 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (38)

#### 5.8.1.1 Acetylierung mit Acetylchlorid

Zu einer Lösung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) (454 mg, 0.590 mmol) in 1,4-Dioxan (80 ml) wird im selben Lösungsmittel (20 ml) gelöstes Acetylchlorid (1.05 g, 1.00 ml, 13.5 mmol) innerhalb von drei Minuten zugetropft. Nach 20 Minuten Erhitzen auf 80 °C wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, und mit Dichlormethan über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Die Produktfraktion wird stark eingeeengt und mit viel Methanol gefällt. Es ergibt sich 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (38) als roter Feststoff.

#### 5.8.1.2 Acetylierung mit Acetanhydrid

Eine Lösung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (6) (60 mg, 0.08 mmol) in Acetanhydrid (35 ml) wird 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand drei Tage im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet. Dabei lässt sich aber die bei der Reaktion entstehende Essigsäure nicht vollständig entfernen. Nach Säulenchromatographie mit Dichlormethan über Kieselgel erhält man einen roten Feststoff.

#### 5.8.1.3 Spektroskopische Daten von 1-Acetamidylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (38)

**Ausb.:**

0.43 g (96 %, Acetylierung mit Acetylchlorid),  
48 mg (84 %, Acetylierung mit Acetanhydrid).

**Schmp.:**

200 °C (Zersetzung).

**$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ):**

0.2.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$  m br, 3245 m, 2927 s, 2857 s, 1699 s, 1659 s, 1622 s, 1593 s, 1410 m, 1331 s, 1251 m, 811 s, 748 m.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.83$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.85 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.22 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.46 [s, 3 H,  $\text{CO}-\text{CH}_3$ ], 5.18 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.13 [s br., 1 H,  $\text{NHCO}$ ], 8.31 [d br., 1 H, Perylen], 8.35 [s br., 1 H, Perylen], 8.48 [d, 1 H, Perylen], 8.55 [d, 1 H, Perylen], 8.78 [s br., 1 H, Perylen], 8.86 [s, 1 H, Perylen], 8.94 [d, 1 H, Perylen].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.1, 22.5, 26.9, 31.7, 32.4, 51.2, 54.7, 115.5, 121.0, 123.9, 127.2, 128.4, 129.9, 132.0, 135.1, 136.3, 146.0, 178.5$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 495 nm (0.71), 506 (0.68), 528 (1.0).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}$ .

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 813 (18), 812 (58), 811 (100) [ $\text{M}^+$ ], 794 (8), 629 (23) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 448 (11), 447 (15) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 406 (30), 405 (40), 361 (2), 334 (2), 41 (54), 462 (10), 461 (40), 460 (60), 459 (56), 430 (13), 429 (22), 415 (20), 414 (41), 55 (9).

<b><math>\text{C}_{52}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_5</math> (812.1):</b>	Ber.	C	76.91	H	8.07	N	5.17
	Gef.	C	76.65	H	7.89	N	5.18.

### 5.8.2 Darstellung von 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)- perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexyl- heptylimid) (39)

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**6**) (0.10 g, 0.12 mmol) in 1,4-Dioxan (55 ml) wird Malonsäuremethylesterchlorid (19 mg, 0.14 mmol) gegeben und fünf Minuten weiter gesiedet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird mit Dichlormethan über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält 1-(Malonsäuremethylesteramidyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**39**) als roten Feststoff.

**Ausb.:**

52 mg (50 %).

**Schmp.:**

&gt; 220 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.12.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$  m br, 3245 m, 2926 s, 2856 s, 1744 m, 1699 s, 1658 s, 1594 s, 1410 m, 1333 s, 1252 m, 846 s, 811 s, 747 m.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.83$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.83 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.22 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 3.70 [s, 2 H,  $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$ ], 3.95 [s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ] 5.18 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.32 [s, 1 H, Perylen], 8.43–8.61 [m, 3 H, Perylen], 8.87 [s, 1 H, Perylen], 8.98 [d, 2 H, Perylen].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 31.7, 32.4, 42.0, 51.2, 54.6, 115.6, 121.2, 122.7, 123.8, 127.3, 128.4, 129.7, 132.7, 135.0, 136.1, 146.1, 172.8, 174.3$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel.}}) = 493 \text{ nm} (0.72), 506 (0.68), 527 (1.0)$ .

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$ .

**MS (70 eV):**

$m/z$  (%): 879 (100) [ $\text{M}^+$ ], 768 (24), 688 (5) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 586 (5), 402 (8).

<b><math>\text{C}_{54}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_7</math> (870.2):</b>	Ber.	C	74.54	H	7.76	N	4.83
	Gef.	C	73.57	H	7.81	N	4.58.

### 5.8.3 Darstellung von 1-(Bernsteinsäuremethylesteramidyl)- perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexyl- heptylimid) (40)

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**6**) (98 mg, 0.12 mmol) in 1,4-Dioxan wird Bernsteinsäuremethylesterchlorid (29 mg, 0.19 mmol) zugegeben und zehn Stunden weiter gesiedet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und mit Dichlormethan über Kieselgelsäulenchromatographisch gereinigt. Nach starkem Einengen wird mit viel Methanol gefällt. Man erhält 1-(Bernsteinsäuremethylesteramidyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**40**) als roten Farbstoff.

**Ausb.:**

48 mg (84 %).

**Schmp.:**

> 280 °C.

 **$R_f$  (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

0.15.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$  m, 3250 m, 2955 m, 2926 s, 2856 m, 1738 s, 1699 s, 1657 s, 1594 s, 1532 w, 1508 w, 1458 m, 1410 m, 1331 s, 1249 m, 1173 m, 845 m, 810 m, 746 m.

 **$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**

$\delta = 0.83$  [t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1.24 [m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ], 1.86 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.23 [m, 4 H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ], 2.85 [m, 4 H,  $\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}$ ], 3.95 [s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ], 5.18 [m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ], 8.32 [s, 1 H, Perylen], 8.43–8.61 [m, 3 H, Perylen], 8.87 [s, 1 H, Perylen], 8.96 [d, 2 H, Perylen].

 **$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):**

$\delta = 14.4, 23.0, 27.3, 27.4, 29.4, 29.6, 32.1, 32.3, 32.8, 52.6, 55.2, 55.3, 122.7, 123.3, 123.4, 124.0, 124.4, 127.0, 127.3, 127.7, 128.3, 129.5, 130.6, 131.1, 131.2, 131.6, 134.7, 135.4, 164.7, 165.3, 171.2, 174.0$ .

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 496 nm (0.69), 507 (0.64), 530 (1.0).



**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):** $\lambda_{\text{max}} = 583 \text{ nm.}$ **MS (70 eV):**

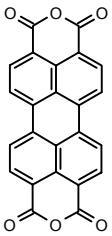
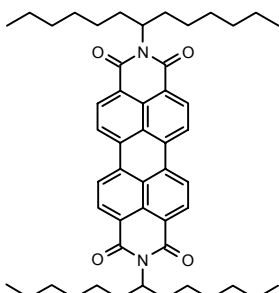
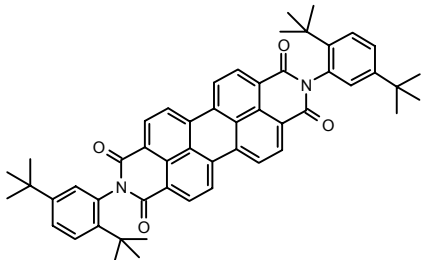
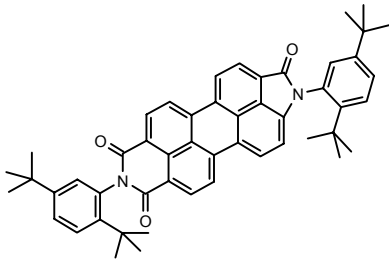
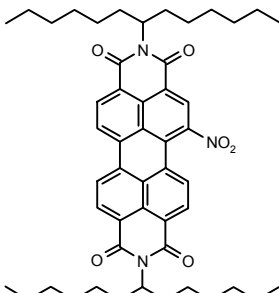
$m/z$  (%): 883 (7) [ $\text{M}^+$ ], 851 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O}$ ], 834 (10), 766 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$ ], 671 (16), 670 (38) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 489 (18), 488 (50) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 405 (6).

<b>C<sub>55</sub>H<sub>69</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (882.5):</b>	Ber.	C	74.54	H	7.76	N	4.85
	Gef.	C	74.82	H	7.71	N	4.73.



## 6 Anhang

### 6.1 Verbindungen

Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
1		Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid	Perylo[3,4-cd:9,10-c'd']-dipyran-1,3,8,10-tetrone
2		Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	2,9-Bis(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinoline-1,3,8,10(2H, 9H)-tetrone
3		Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenylimid)	2,9-Bis[2,5-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl]-anthra[2,19-def:6,5,10-d'e',f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H, 9H)-tetrone
4		<i>N,N'</i> -Di(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3-amino-1H-indolo[5',4',3':10,5,6]-anthra[2,1,9-def]isoquinoline-2,7,9(8H)-trione	1,8-Bis[2,5-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl]-1H-indolo[5',4',3':10,5,6]-anthra[2,1,9-def]isoquinoline-2,7,9(8H)-trione
5		1-Nitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	5-Nitro-2,9-bis(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinoline-1,3,8,10(2H, 9H)-tetrone

Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
6		1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	5-Amino-2,9-bis(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone
7		Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid)	9-(1-Hexylheptyl)-1H-2-Benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isoquinoline-1,3,8,10(9H)-tetrone
8		Perylen-3,4-dicarbon-säure-3,4-(2,5-di-tert-butylphenylimid)	2-(2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)-1H-perylo[3,4-cd]pyridine-1,3(2H)-dione
9		Perylen-3,4-dicarbon-säure-3,4-anhydrid	1H,3H-Perylo[3,4-cd]pyran-1,3-dione
10		Perylen-3,4-dicarbon-säure-3,4-(1-hexylheptylimid)	2-(1-Hexylheptyl)-1H-perylo[3,4-cd]pyridine-1,3(2H)-dione
11		11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptyl)-11,12-phenylimid	2,12-Bis(1-hexylheptyl)-7-phenyl-6H-bispyrido[3',4',5':4,5]naphthalo[2,1,8-def:8',1',2'-hij]-[1,2,4]triazolo[1,2-b]phthalazine-1,3,6,8,11,13-(2H,7H,12H)-hexone

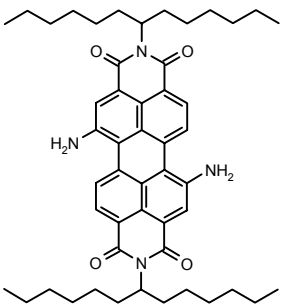
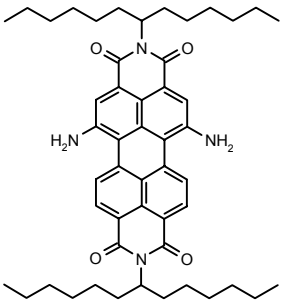
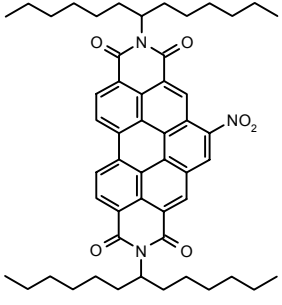
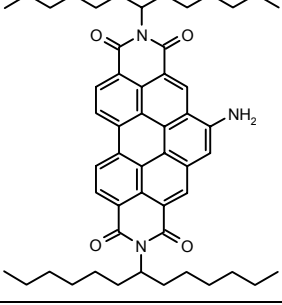
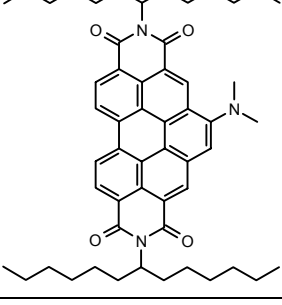
Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
12		1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid	unbekannt
13		Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptyl-imid)	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-furo[3',4':4,5]pyreno-[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinoline-1,3,5,7,11(2H,10H)hexone
14		Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)	2,9-Bis(1-hexylheptyl)-pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinoline-1,3,8,10(2H,9H)tetrone
15		Benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbon-säure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-phenyl-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno-[2,1,10-def:7,8,9-d',e',f']-diisoquinoline-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexone
16		Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-6,7,12,13-tetracarbonsäure-6,7:12,13-bis-(1-hexylheptylimid)	unbekannt

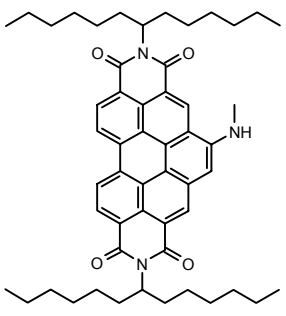
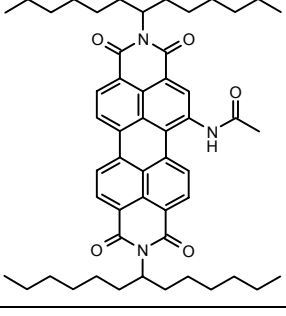
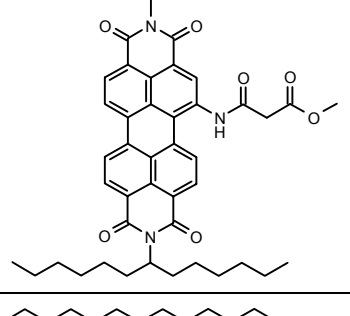
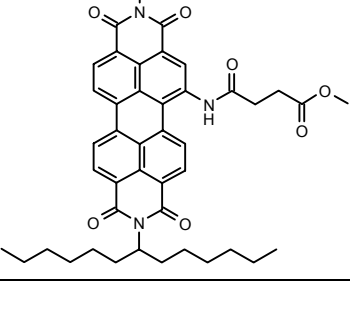
Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
17		11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-nonyldecyl)-11,12-phenylimid	unbekannt
18		1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-4,5:10,11-bis(1-nonyldecylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid	unbekannt
19		Benzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3-(1-hexylheptylimid)	unbekannt
20		Benzo[ghi]perylene-2,3-dicarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)	unbekannt
21		11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid	unbekannt
22		1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydro-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure-4,5-(1-hexylheptylimid)-1,2:7,8-bisphenylimid	unbekannt

Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
23		Naphtho[1,2,3,4-ghi]-perylene-6,7-dicarbonsäure-6,7-(1-hexylheptylimid)	unbekannt
24		9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)]	2,2'-Bis(1-hexylheptyl)-[8,8'-bi-1H-perylo[3,4-cd]pyridine]-1,1',3,3'-(2H,2'H)-tetrone
25		9-[Perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-yl]-11,12-diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid	unbekannt
26		8-[Perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-yl]-11,12-diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,11,12-tetracarbonsäure-2,3-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid	unbekannt

Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
27		Quaterrylen-2,3,13,14-tetracarbonsäure-2,3:13,14-bis-(1-hexylheptylimid)	2,13-Bis(1-hexylheptyl)-anthra[9'',1'',2'':6,5,10;-10'',5'',6'':6',5',10']di-anthra[2,1,9-def:2',1',9'-d',e',f']diisoquinoline-1,3,12,14(2H,13H)-tetrone
28		11,12-Diazabenzop[ghi]-perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)	2,9-Bis(1-hexylheptyl)-bispyrido[3',4',5':4,5]-naphtho[2,1,8-def:8'1'2'-hij]phthalazine-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone
29		1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,10,11-hexacarbonsäure-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid)-1,2-phenylimid	unbekannt
30		1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	unbekannt
31		1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)	unbekannt



Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
32		1,7-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid)	5,12-Diamino-2,9-bis(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d',e',f']diisoquinoline-1,3,8,10-(2H,9H)-tetrone
33		1,6-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid)	unbekannt
34		11-Nitrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)	unbekannt
35		11-Aminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)	unbekannt
36		11-Dimethylaminobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)	unbekannt

Nr.	Struktur	Name	CAS-Name
37		11-Methylaminobenzo- [ghi]-perylene-2,3,8,9-tetra- carbonsäure-2,3:8,9-bis- (1-hexylheptylimid)	unbekannt
38		1-Acetamidylperylene- 3,4,9,10-tetracarbonsäure- 3,4:9,10-bis-(1-hexyl- heptylimid)	unbekannt
39		1-(Malonsäuremethyl- esteramidyl)perylene- 3,4,9,10-tetracarbonsäure- 3,4:9,10-bis-(1-hexyl- heptylimid)	unbekannt
40		1-(Bernsteinsäuremethyl- esteramidyl)perylene- 3,4,9,10-tetracarbonsäure- 3,4:9,10-bis-(1-hexyl- heptylimid)	unbekannt

## 6.2 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> D.A. Palleros, *Experimental Organic Chemistry*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2000**, 612.
- <sup>2</sup> H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477–500.
- <sup>3</sup> H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2919–2922.
- <sup>4</sup> H. Langhals, F. Einsiedl, S. Wohnlich, unveröffentlicht.
- <sup>5</sup> H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733–748.
- <sup>6</sup> H. Langhals, S. Demmig, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225–230.
- <sup>7</sup> A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927–2934.
- <sup>8</sup> H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3016764 (30.04.1980), [*Chem. Abstr.* **1982**, 96, P70417x].
- <sup>9</sup> W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, VCH Weinheim, **1987**.
- <sup>10</sup> Ricoh Co. Ltd. (Erf. A. Suzuki, N. Mochizuki, M. Morohoshi), GB A-2195032 (1988-03-23), [*Chem. Abstr.* **1988**, 109, P201595r].
- <sup>11</sup> Danichiseika Color and Chemicals Mfg. Co. Ltd. (Erf. S. Oki, T. Hosoda, A. Yoshida), JP 6381358 (1986-10-20), [*Chem. Abstr.* **1988**, 109, P201392x].
- <sup>12</sup> BASF AG (Erf. K.H. Etzbach, F. Graser, D. Dorn, W. Ditter), DE-A-3148206 (1981-12-05), [*Chem. Abstr.* **1983**, 99, P149640k].
- <sup>13</sup> M. Sadrai, L. Hadel, R.R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J.D. Westbrook, G.R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7988 – 7996.
- <sup>14</sup> H.G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys. B* **1989**, B 48, 449–452.
- <sup>15</sup> H. Zollinger, *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2. Aufl., VCH Weinheim **1991**.
- <sup>16</sup> H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1980**, 28, 716–718.
- <sup>17</sup> M.P. O’Neil, M.P. Niemczyk, W.A. Svec, D. Gosztola, G.L. Gaines, M.R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63 – 65.

- <sup>18</sup> K. Wilson, K.H. Goulding, *Methoden der Biochemie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1990**.
- <sup>19</sup> C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Z. Analyt. Chem.* **1985**, 320, 361–364.
- <sup>20</sup> H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **1985**, 37, 470–472.
- <sup>21</sup> H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189–1193.
- <sup>22</sup> MNDO-Code: M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899–4917.
- <sup>23</sup> M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909.
- <sup>24</sup> Berechnung MNDO (AM1): J.J.P. Stewart, Programm MOPAC, Version 6.0, Parameter PRECISE, MMOK.
- <sup>25</sup> H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1151–1153.
- <sup>26</sup> H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 998–1001;  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 952–955.
- <sup>27</sup> H. Langhals, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2481–2485.
- <sup>28</sup> H. Langhals, C. Wagner, R. Ismael, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1047–1049.
- <sup>29</sup> F. Süßmeier, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607–610.
- <sup>30</sup> H. Schott, D. v. Cunov, H. Langhals, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, 1110, 151–157.
- <sup>31</sup> J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197–1226.
- <sup>32</sup> A.R. Swamy, L. Strekowski, G. Patonay, *Pract. Spectrosc.* **2001**, 25, 95–131.
- <sup>33</sup> G.M. Little, R. Raghavachari, N. Narayanan, H.L. Osterman, WO 98 30992 (16.07.1998), US 781326 (10.01.1997), [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 119887s].
- <sup>34</sup> R.J. Williams, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2000**, 220, ANYL-082.
- <sup>35</sup> G. Patonay, L.A. Tarazi, A. George, K. Van Aken, T. Gorecki, L. Strekowski, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Engl.* **1997**, 2980, 68–80, [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 101202p].
- <sup>36</sup> B. Ebert, U. Sukowski, D. Grosenick, H. Wabnitz, K.T. Moesta, K. Licha, A. Becker, W. Semmler, P.M. Schlag, H. Rinneberg, *J. Biomed. Opt.* **2001**, 6, 134–140.
- <sup>37</sup> S. McWhorter, S.A. Soper, *Electrophoresis* **2000**, 21, 1267–1280.

- <sup>38</sup> H. Langhals, P. Blanke, *Ger. Offen.* DE 10132116.3 (03.07.**2001**).
- <sup>39</sup> R. Iden, G. Seybold, A. Stange, H. Eilingsfeld, *Forschungsber. – Bundesminist. Forsch. Technol., Technol. Forsch. Entwickl.* **1984**, BMFT-FB-T 84–164  
[*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 150903].
- <sup>40</sup> M.I. Rudkevich, T.A. Korotenko, *Vestn. Khar'kov. Politekh. Inst.* **1969**, 41, 21–26  
[*Chem. Abstr.* **1971**, 75, 7375].
- <sup>41</sup> Y. Zhao, W.M.R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047–7050.
- <sup>42</sup> H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365–380.
- <sup>43</sup> M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2107–2114.
- <sup>44</sup> M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 662–669.
- <sup>45</sup> H. Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, *Liebigs Ann.* **1995**, 481–486.
- <sup>46</sup> H. Langhals, H. Bastani-Oskoui, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 597–602.
- <sup>47</sup> M.I. Rudkevich, T.A. Korotenko, *Vestn. Khar'kov. Politekh. Inst.* **1969**, 41, 21–26  
[*Chem. Abstr.* **1971**, 75, 7375].
- <sup>48</sup> Y. Zhao, W.M.R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047–7050.
- <sup>49</sup> BASF AG (Erf. G. Seybold, A. Stange, *Ger. Patent* DE 85-3545004 (19.12.**1985**)  
[*Chem. Abstr.* **1988**, 108, 77134c].
- <sup>50</sup> H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641–4645.
- <sup>51</sup> H. Langhals, unveröffentlicht, *Anleitung zum Praktikum „Einführung in die Chemie der Polymere“*, Versuch 10, Chem. Inst. Univ. München, **2002**.
- <sup>52</sup> M.S. Carpenter, W.M. Easter, T.F. Wood, *J. Org. Chem.* **1951**, 16, 586–617.
- <sup>53</sup> J.I.G. Cadogan, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 595–601.
- <sup>54</sup> D.P. Curran, S. Geib, N. DeMello, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5681–5704.
- <sup>55</sup> H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529–535.
- <sup>56</sup> H. Langhals, P.v.Unold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2436–2439  
[*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2234–2236].
- <sup>57</sup> L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229–1244.

- <sup>58</sup> L. Feiler, *Dissertation*, Chem. Inst. Univ. München **1995**.
- <sup>59</sup> H. Langhals, F. Süßmeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607–610.
- <sup>60</sup> E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 96, 4616–4619.
- <sup>61</sup> L.A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester **1995**, 6, 4087–4090.
- <sup>62</sup> D. Pressner, C. Göltner, H.W. Spieß, K. Müllen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1362–1365.
- <sup>63</sup> C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H.W. Spieß, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1722–1724 [*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1660–1662].
- <sup>64</sup> M. Zander, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1406–1408.
- <sup>65</sup> P. Blanke, *Diplomarbeit*, Chem. Inst. Univ. München **1999**.
- <sup>66</sup> M. Zander, *Chem. Ztg.* **1975**, 99, 92–93.
- <sup>67</sup> U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Groß, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1463–1467 [*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1434–1437].
- <sup>68</sup> H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733–748.
- <sup>69</sup> H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 309–311.
- <sup>70</sup> D. Désilets, P.M. Kazmaier, R.A. Burt, G.K. Hamer, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 325–335.
- <sup>71</sup> W. Bradley, F.W. Pexton, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4432–4435.
- <sup>72</sup> H. Langhals, G. Schönmann, L. Feiler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6423–6424.
- <sup>73</sup> H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1487–1489 [*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1323–1325].
- <sup>74</sup> F. Süßmeier, H. Langhals, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **1998**.
- <sup>75</sup> T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94–98.
- <sup>76</sup> H. Langhals, P. Blanke, *Ger. Offen.* DE 10233955.4 (25.07.**2002**).
- <sup>77</sup> M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **1995**.
- <sup>78</sup> L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2710–2739.
- <sup>79</sup> L.P. Hammett, M.A. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 827–829.

- <sup>80</sup> R.A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2225–2243.
- <sup>81</sup> M.A. Paul, F.A. Long, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1–45.
- <sup>82</sup> K. Unverferth, D. Zschiesche, K. Schwetlick, *Z. Phys. Chem.* **1971**, *247*, 302–312.
- <sup>83</sup> H. Langhals, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1771–1774.
- <sup>84</sup> H. Kauffmann, *Ber. physik. Ges.* **1907**, *8*, 406–409; *Physik. Z.* **1907**, *7*, 794–796.
- <sup>85</sup> W. Diltthey, R. Wizinger, *J. Prakt. Chem.* **1928**, *118*, 321–348.
- <sup>86</sup> W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 1–36.
- <sup>87</sup> Y. Zhao, M.R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047–7050.
- <sup>88</sup> L. Eberson, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* **1985**, *B37*, 357–374.
- <sup>89</sup> V.I. Rogovik, E.I. Shirokii, A.V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **1980**, *16*, 867–872  
[*J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *16*, 762–766].
- <sup>90</sup> L. Feiler, *Dissertation*, Chem. Inst. Univ. München **1995**.
- <sup>91</sup> H.G.O. Becker, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 20. Aufl. **1999**.
- <sup>92</sup> H. Langhals, *Polymer-Praktikum*, online im Internet: **URL**: <http://www.lrz-muenchen.de/~ui26101/webserver/webdata/makro.htm> [Stand: 21.07.2002].
- <sup>93</sup> Model 7924T, Harrison Research, 840 Moana Court, Palo Alto, CA 94306, USA (U.S. patent no. 4139458).
- <sup>94</sup> I.T. Harrison, *Harrison Research Chromatotron*, online im Internet: **URL**: <http://pw1.netcom.com/~ithres/harrisonresearch.html> [Stand 21.07.2002].





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Patrick Blanke
Geburtstag	22. Juni 1972
Geburtsort	Kaiserslautern
Familienstand	ledig

## Schule

Sept. 1978 – Aug. 1982	Grundschule
Sept. 1982 – Aug. 1991	Gymnasium, Abschluss Abitur
Aug. 1991 – Okt. 1992	Zivildienst, Rettungsdienst Bayerisches Rotes Kreuz

## Studium

Okt. 1992 – März 1996	Technische Universität München Chemie, Vordiplom
April 1996 – Aug. 1998	Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München Chemie, Diplom
Sept. 1998 – Feb. 1999	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Heinz Langhals (LMU)
März 1999 – Aug. 2002	Doktorarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Heinz Langhals (LMU)

## Berufserfahrung

seit März 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter LMU München Dept. Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Heinz Langhals Aufgaben: Leitender Assistent Praktikum „Einführung in die Chemie der Polymere“ Systemadministrator PC/Netzwerk/Server Vorlesungsvertretung Vorlesung „Farbstoffe“ Leitung/Organisation „Tag der offenen Tür“, „Schülerinfotag“, „Schnupperstudium“
März 1999 – Juni 2000	Lehrtätigkeit als „nebenberufliche Lehrkraft für besondere Aufgaben“ Fachhochschule München, Betreuung Praktikum „Physikalische Chemie“ für Physikingenieure
April 1999	Fachredaktion Verlagsbüro Dr. Jörg Meidenbauer